

**EIN NEUES VERFAHREN
ZUR BERECHNUNG DES PHONONENSPEKTRUMS
VON EINFACHEN METALLEN
NUMERISCHE ANWENDUNG AUF LITHIUM**

Karl Hermann Weilacher

1976

EIN NEUES VERFAHREN
ZUR BERECHNUNG DES PHONONENSPEKTRUMS
VON EINFACHEN METALLEN
NUMERISCHE ANWENDUNG AUF LITHIUM

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt
von

Karl Hermann Weilacher

München, 1. November 1975

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Bross
2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Süßmann

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Febr. 1976



ZUSAMMENFASSUNG

Das Phononenspektrum der einfachen Metalle konnte bisher nur im Rahmen der Pseudopotentialmethode erklärt werden. Dabei wird das eigentliche Problem, nämlich die Abschirmung der $1/r$ - Singularität des Ionenpotentials durch die Leitungselektronen, mit der Einführung eines parametrisierten Pseudopotentials gelöst. Die Wellenfunktionen können dann als Linearkombinationen von wenigen ebenen Wellen dargestellt werden, und als DEK - Matrix genügt es, die diagonale DEK des homogenen Elektronengases zu nehmen. Durch den Einsatz von großen Rechenanlagen konnte man in den letzten Jahren Bandstrukturrechnungen durchführen, die neben guten Energien auch realistische Wellenfunktionen liefern. Es liegt nun nahe, mit diesen Wellenfunktionen die Phononenfrequenzen in einer parameterfreien 'first principle' Rechnung zu bestimmen.

Roth-Seefrid versuchte als erster und bisher einziger auf diesem Weg das Phononenspektrum von Lithium zu erklären¹. Er konnte jedoch keine befriedigende Ergebnisse erzielen. Die berechneten Frequenzquadrate wurden in fast allen Fällen negativ. Es wird in dieser Arbeit gezeigt, weshalb die von Roth-Seefrid verwendete Picksche Formulierung der Gitterdynamik zu schlechten Ergebnissen führen muß. Dabei konnten wir die diesbezüglichen Aussagen von Roth-Seefrid in wesentlichen Punkten ergänzen.

In der Arbeit wird eine neue Darstellung der Gitterdynamik von einfachen Metallen hergeleitet, mit der es möglich ist, das Phononenspektrum allein aus Energien und Wellenfunktionen 'first principle' zu berechnen. Der Beitrag der höheren

1 H. Roth-Seefrid, Dissertation München 1974

Bänder, der wichtig bei der Abschirmung des räumlich stark veränderlichen Ionenpotentials ist, konnte analytisch in einen einfach zu berechnenden Ausdruck umgeformt werden, der nur noch die Wellenfunktion des Valenzbandes enthält. Während wir feststellen konnten, daß man bei der Pickschen Formulierung in der Fourierdarstellung eine inverse mikroskopische DEK für mehr als tausend reziproke Gittervektoren brauchen würde, um befriedigende Ergebnisse zu erzielen, kommt man bei unserer Darstellung mit einer inversen DEK für wenige Nachbarn aus. Der Grund liegt darin, daß in dem von uns abgeleiteten Formalismus die $1/r$ - Singularität des Ionenpotentials an den Gitterorten sowie die Abweichungen der Wellenfunktionen in Kernnähe von ebenen Wellen besonders berücksichtigt sind.

Es wird die inverse mikroskopische DEK in RPA berechnet. Diese DEK wird in der Fourierdarstellung für maximal 87 mal 87 reziproke Gittervektoren und für maximal 15 Leitungsbänder diskutiert. Die Phononenfrequenzen werden über die Picksche Darstellung der Gitterdynamik sowie über zwei weitere Formalismen, die jeweils Verbesserungen sind, in Abhängigkeit von der Zahl der berücksichtigten Leitungsbänder und vom Rang der DEK - Matrix berechnet. Dabei zeigt sich, daß unser neues Verfahren bereits recht gute Übereinstimmung mit dem Experiment bringt. Die Fehler für die Phononenfrequenzen liegen zwischen 5 und 25 Prozent.

Es konnte ein Kriterium für die 'Qualität' der Wellenfunktionen angegeben und für Lithium numerisch angewendet werden.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Zur Theorie der Gitterdynamik in der adiabatischen und harmonischen Näherung	5
3.	Interpolation der Energien und Wellenfunktionen Berechnung der Matrixelemente Die $\underline{k}$ -Integration	...11
3.1	Einleitung	...11
3.2	Berechnung der Energien und Wellenfunktionen für beliebige $\underline{k}$ -Punkte mit dem k-p-Verfahren	...13
3.3	Berechnung und Interpolation der Matrixelemente	...21
3.4	Die $\underline{k}$ -Integration	...27
4.	Das neue Verfahren zur Berechnung des Phononenspektrums von einfachen Metallen	...29
4.1	Einleitung - Die Problematik	...29
4.2	Berücksichtigung der $1/r$ -Singularität des Ionenpotentials an den Gitterorten Matrixelemente des Gradienten des Ionenpotentials	...33
4.3	Kritische Bemerkungen zur Arbeit von Roth-Seefrid Numerische Ergebnisse zur Summenregel	...43

4.4	Der Beitrag der höheren Bänder zur dynamischen Matrix	...48
4.4.1	Umformung des Matrixelementes von $V_p^{V_{ion}}$ mit Hilfe der Schrödingergleichung	...48
4.4.2	Die g-Funktion	...53
4.4.3	Numerische Ergebnisse zur Umformung des Matrixelementes Die 'Qualität' der Wellenfunktionen	...62
4.4.4	Die neue Bestimmungsgleichung für die dynamische Matrix Der Beitrag der höheren Bänder	...67
4.4.5	Aufsummation des Beitrages der höheren Bänder bei Berechnung der dynamischen Matrix	...73
5.	Numerische Ergebnisse	...80
5.1	Überblick	...80
5.2	Ergebnisse für die RPA-DEK und ihre Inverse	...82
5.3	Ergebnisse für die Größe $f_p(\underline{q}+\underline{Q})$ nach den drei Verfahren Die Elektronendichten	...85
5.4	Der elektronische Beitrag zur dynamischen Matrix Die Phononenfrequenzen	...93
5.5	Kritische Bewertung der Ergebnisse für die Phononenfrequenzen mit unserem neuen Verfahren Folgerungen	...102

Anhang 1: Intrabandübergänge für $q = 0$ bei der Elektron-Phonon-Wechselwirkung	..108
Anhang 2: Zur analytischen Inversion der DEK	..112
Anhang 3: Asymptotisches Verhalten von $f_p(q+Q)$ für große Q	..116
Anhang 4: Zur Eindeutigkeit und Analytizität der g -Funktion	..118
Anhang 5: Auswertung des Integrals in (4.58)	..120
Literaturverzeichnis	..122

1. EINLEITUNG

Auf Grund der Schwierigkeiten, eine gute einkristalline Probe herzustellen, wurde erst 1969 das Phononenspektrum von Lithium gemessen. Die Experimente mit unelastischer Neutronenstreuung wurden von H. G. Smith et al an einer Probe von 98 K - d.h. oberhalb der Martensit - Umwandlung - durchgeführt (1). Die Messung der elastischen Konstanten erfolgte bereits 1959 von H. C. Nash und C. S. Smith mit Hilfe der Ultraschall-Impuls-Technik (2).

Seit der Berechnung des Phononenspektrums von Natrium durch Toya (3,4) im Jahre 1958 wurden zahlreiche Versuche unternommen, die Phononenfrequenzen der einfachen Metalle zu berechnen. Alle Autoren gingen dabei von Modifikationen der Pseudopotentialmethode aus, d.h. von einer 'first principle' Berechnung mit Parametern, die durch Anpassen der Frequenzen an das Experiment festgelegt werden. Bei den zahlreichen Arbeiten für Lithium (5-14) konnte erst mit der Einführung eines nichtlokalen Pseudopotentials befriedigende Übereinstimmung mit den gemessenen Phononenfrequenzen erzielt werden (9-14).

Die Pseudopotentialmethode liefert jedoch nur deshalb gute Ergebnisse, weil Bandstruktureffekte pauschal in dem parametrisierten Potential erfaßt werden. Dadurch ist es möglich, die Zustände der Leitungselektronen durch eine Linearkombination weniger ebener Wellen zu beschreiben. Bei realistischen Bandstrukturechnungen, wie sie z.B. von Bohn für Lithium durchgeführt wurden (15), zeigt sich jedoch, daß die Wellenfunktionen der Leitungsbandelektronen zwar im größten Teil der Wigner-Seitz-Zelle Ebenen-Wellen-Charakter haben, in der Nähe der Gitterbausteine aber charakteristische Abweichungen auf Grund der Orthogonalität auf den Rumpffunktionen zeigen. Diese Abweichungen führen zu den

sogenannten lokalen Feldkorrekturen in der DEK. Wir werden sehen, daß bei parameterfreier 'first principle' Berechnung des Phononenspektrums von einfachen Metallen diese lokalen Feldkorrekturen einen wesentlichen Beitrag liefern¹. Der Hauptbeitrag der lokalen Feldkorrekturen wird bei der Pseudopotentialmethode durch das parametrisierte Pseudopotential berücksichtigt, so daß für die Pseudo-DEK eine einfache Näherung genommen werden kann².

In jüngster Zeit versuchte Roth-Seefrid als erster das Phononenspektrum eines einfachen Metalles allein aus Bandstrukturrechnungen zu erklären (19). Er berechnete für Lithium mit den Energien und Wellenfunktionen von Bohn (15) die mikroskopische Dielektrizitätskonstante in Random Phase Approximation (RPA) und invertierte diese DEK als endliche Matrix

$$\epsilon_{ll'}(q) \equiv \epsilon(q + Q_l, q + Q_{l'})$$

in der Fourierdarstellung. Aus der inversen DEK $\epsilon^{-1}(q+Q_l, q+Q_{l'})$ und der Ionendichte $\rho_{ion}(q+Q)$ bestimmte er dann den elektromagnetischen Beitrag zur dynamischen Matrix. Zusammen mit dem Beitrag der nackten Ion-Ion-Wechselwirkung, der wesentlich einfacher zu berechnen ist, erhält man dann die Phononenfrequenzen.

Es zeigte sich jedoch, daß es auf diesem Weg nicht möglich ist, das Phononenspektrum von Lithium zu verstehen. Die so berechneten Frequenzquadrate werden größtenteils negativ, d.h. die Phononenfrequenzen werden imaginär. Trotz dieser wenig ermutigenden Resultate sollte es das Ziel unserer

- 1 Zum Einfluß der lokalen Feldkorrekturen auf den elektrischen Widerstand der Alkalimet. bei tiefen Temp. s.(16)
- 2 Zur störungstheor. Berücksichtigung der Nichtdiagonalelemente der Pseudo-DEK siehe z.B. (17,18)

Untersuchungen sein, die Phononenfrequenzen von Lithium ab initio aus den Bandstrukturrechnungen von Bohn zu berechnen.

Aus einigen Gründen wurde bisher ein solcher Versuch nicht unternommen, bzw. scheiterte der einzige Versuch von Roth-Seefrid:

- Die modernen Bandstrukturrechnungen, die neben guten Energien auch gute Wellenfunktionen liefern, sind numerisch so aufwendig, daß Energien und Wellenfunktionen nur in einer Auswahl von hochsymmetrischen $\underline{k}$ -Punkten berechnet werden können. Es ist daher zur Durchführung der $\underline{k}$ -Integrationen notwendig, geeignete Verfahren zur Interpolation dieser Größen zu entwickeln. Während für Energiebänder bereits solche Verfahren existieren¹, ist die Interpolation der Wellenfunktionen ein wesentlich schwierigeres Problem, das von Fall zu Fall gelöst werden muß.
- Der analytische Ansatz für die realistischen Blochwellenfunktionen ist so kompliziert, daß die Berechnung der sehr zahlreich auftretenden Matrixelemente mit diesen Funktionen sehr große Rechenzeiten erfordert. Dies hat jedoch zur Folge, daß man nur wenige Bänder berücksichtigen kann und daß man sich bei der Darstellung der Gitterdynamik durch ebene Wellen auf wenige ebene Wellen beschränken muß. Zur Beschreibung der Abschirmung des Ionenpotentials durch die Valenzelektronen benötigt man aber wegen der $1/r$ - Singularität des Potentials an den Gitterorten sehr viele angeregte Elektronenzustände. Ebenso benötigt man viele ebene Wellen, um die starken Oszillationen des Ionenpotentials darstellen zu können.

1 siehe z.B. (20)

Roth-Seefrid mußte sich aus diesen Gründen bei seinen Rechnungen auf vier Leitungsbänder und eine DEK vom Rang 177 beschränken. Unsere Untersuchungen ergaben jedoch, daß man bei der von ihm benutzten Pickschen Darstellung der Gitterdynamik im Fourierraum mindestens zehn Bänder und eine DEK vom Rang größer als tausend berücksichtigen muß. Mit den derzeit zur Verfügung stehenden Rechenanlagen ist die Bewältigung eines so umfangreichen numerischen Problems unmöglich. Bereits Roth-Seefrid nutzte den Großrechner TR440 am Leibniz-Rechen-Zentrum München, den Gegebenheiten entsprechend, maximal aus, so daß man davon ausgehen muß, daß die Picksche Darstellung ungeeignet für praktische Rechnungen ist. Wir gehen auf diesen Umstand ausführlich in Kapitel 4 ein.

Es gelang uns, ein neues Verfahren zur Berechnung der Phononenfrequenzen von einfachen Metallen zu entwickeln, bei dem man mit wenigen Leitungsbändern und einer DEK vom Rang kleiner als 100 auskommt. Der Beitrag der höheren Bänder wird dabei exakt aufsummiert, und die Abschirmung der $1/r$ - Singularität des Ionenpotentials durch die Leitungsbandelektronen kann dadurch richtig beschrieben werden. Die numerischen Ergebnisse mit unserer parameterfreien Formulierung der Gitterdynamik zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Phononenfrequenzen von Lithium.

In Kapitel 2 geben wir einen kurzen Überblick über die allgemeine Theorie der Gitterdynamik in der adiabatischen und harmonischen Näherung. Das von uns verwendete Interpolationsverfahren für Energien und Wellenfunktionen wird in Kapitel 3 beschrieben, in Kapitel 4 dann das neue Verfahren zur Berechnung der Phononenfrequenzen von einfachen Metallen. Die numerischen Ergebnisse für Lithium werden in Kapitel 5 diskutiert.

2. ZUR THEORIE DER GITTERDYNAMIK IN DER ADIABATISCHEN UND HARMONISCHEN NÄHERUNG

Die adiabatische Näherung besagt, daß die Elektronen wegen ihrer sehr viel kleineren Masse gegenüber den Kernen in jedem Zeitpunkt den Grundzustand des Systems einnehmen, das durch die jeweilige Konfiguration der Ionen gegeben ist (24). Da bei den Alkalimetallen die Phononenfrequenzen wesentlich kleiner sind als die Plasmafrequenz der Elektronen, kann man von der Gültigkeit der adiabatischen Näherung ausgehen.

Das System der Phononen wird in dieser adiabatischen Näherung durch folgenden Hamiltonoperator beschrieben (24) :

$$(2.1) \quad H = \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + \Phi(\dots \tilde{R}_n \dots)$$

p_n ist der Impuls und $\tilde{R}_n$ der Ort des n-ten Gitterbausteines mit der Masse M . Die potentielle Energie $\Phi(\dots \tilde{R}_n \dots)$ kann man in drei Anteile aufspalten:

$$(2.2) \quad \Phi = \Phi_C + \Phi_E + \Phi_A$$

Φ_C ist die potentielle Energie auf Grund der Coulombwechselwirkung zwischen den Ionen. Mit der Dichte aller Ionen

$g_N(r) = \sum_n g_{10n}(r - \tilde{R}_n)$ und dem Coulombpotential

$v(r-r') = e^2/|r-r'|$ ist Φ_C gegeben durch:

$$(2.3) \quad \Phi_C(\dots \tilde{R}_n \dots) = \frac{1}{2} \int g_N(r) v(r-r') g_N(r') dr dr'$$

ϕ_E ist die Grundzustandsenergie der Elektronen bei der momentanen Ionenkonfiguration. Die zugehörige Schrödinger-gleichung lautet:

$$(2.4) \quad H_E \psi_E = \phi_E \psi_E$$

Der Vielteilchenhamiltonoperator H_E enthält neben der kinetischen Energie der Elektronen die Wechselwirkungsenergie der Elektronen mit den Ionen und der Elektronen untereinander.

$$(2.5) \quad H_E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \int \varrho_{el}(\underline{r}) v(\underline{r}-\underline{r}') \varrho_N(\underline{r}') d\underline{r} d\underline{r}' + \frac{1}{2} \sum_{i,j} v(\underline{r}_i - \underline{r}_j)$$

$\underline{r}_i$ ist der Ort, $\underline{p}_i$ der Impuls des i -ten Elektrons. $\varrho_{el}(\underline{r})$ ist der Operator der Elektronendichte $-\sum_i \delta(\underline{r}-\underline{r}_i)$. ϕ_A in (2.2) enthält Austauscheffekte zwischen Rumpflektronen und Kernen. Dieser Beitrag zur potentiellen Energie kann bei leichten Alkalimetallen vernachlässigt werden (22).

In der harmonischen Näherung entwickelt man nun die potentielle Energie $\phi(\dots \underline{\tilde{R}}_n \dots)$ bis zur zweiten Ordnung nach den Auslenkungen

$$\underline{\tilde{S}}_n = \underline{\tilde{R}}_n - \underline{R}_n$$

der Gitterbausteine aus den Ruhelagen $\underline{R}_n$. Für den Hamiltonoperator (2.1) des Phononensystems erhält man dann:

$$(2.6) \quad H = \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha, \beta}} S_\alpha^n \phi_{\alpha\beta}^m S_\beta^m$$

Die erste Ordnung in den Auslenkungen $\underline{S}^n$ verschwindet aus

Gründen des Kräftegleichgewichtes. Die Kraftkonstanten $\Phi_{\alpha\beta}^{\sim m}$ sind die zweiten Ableitungen der potentiellen Energie Φ an den Gleichgewichtsorten $\underline{R}_n$.

$$(2.7) \quad \Phi_{\alpha\beta}^{\sim m} = \frac{\partial^2}{\partial \tilde{R}_\alpha^m \partial \tilde{R}_\beta^m} \Phi(\dots \tilde{R} \dots) \Big|_{\tilde{R} = \underline{R}}$$

Die Phononenfrequenzen erhält man aus den Anregungszuständen des Phononenoperators (2.6) über die dynamische Matrix

$$(2.8) \quad D_{\alpha\beta}(q) = \sum_{\underline{R}_n} \Phi_{\alpha\beta}^{\sim 0} e^{-iq \cdot \underline{R}_n}$$

Die $\Phi_{\alpha\beta}^{\sim 0}$ sind die Kraftkonstanten aus (2.7). Die Quadrate der Phononenfrequenzen, die zu drei linear unabhängigen Gitterschwingungen gehören, sind die Eigenwerte der dynamischen Matrix $D_{\alpha\beta}$.

$$(2.9) \quad \sum_{\beta} [D_{\alpha\beta}(q) - M \omega(q)^2 \delta_{\alpha\beta}] e_{\beta}(q) = 0$$

M ist die Masse eines Gitterbausteines, die $e_{\beta}(q)$ sind die Eigenvektoren. Aus den drei Lösungen $\omega(q,j), e_{\beta}(q,j)$ von (2.9) lassen sich die Auslenkungen $S_{\alpha}^{\sim}$ der Gitterbausteine gemäß

$$(2.10) \quad S_{\alpha}^{\sim} = \sum_{q,j} \sqrt{\frac{\hbar}{2NM \omega(q,j)}} a(q,j) e_{\alpha}(q,j) e^{iq \cdot \underline{R}_n} + c.c.$$

mit beliebigen Amplituden $a(q,j)$ zusammensetzen.

Das Problem bei der mikroskopischen Theorie der Gitterdynamik ist die Berechnung des Beitrages der Leitungselektronen zur dynamischen Matrix. Hierzu ist es notwendig, die Grund-

zustandsenergie ϕ_E aus (2.4) und (2.5) bis zu quadratischen Gliedern um die Gleichgewichtslagen $\underline{R}_n$ zu entwickeln. Wir verzichten hier auf die 'straight forward' Rechnungen und diskutieren gleich die Ergebnisse (genauerer siehe z.B. (21, 25, 26)).

Die dynamische Matrix $D_{\alpha\beta}(q)$ erhält man über eine Matrix $F_{\alpha\beta}(q)$ mit:

$$(2.11) \quad D_{\alpha\beta}(q) = F_{\alpha\beta}(q) - F_{\alpha\beta}(0)$$

Die F - Matrix ist dabei gegeben durch:

$$(2.12) \quad F_{\alpha\beta}(q) = \sum_{n,m} e^{iq(\underline{R}_n - \underline{R}_m)} \int \left[\psi_{\alpha}(\underline{r}, \underline{R}_n) \right] \epsilon^{-1}(\underline{r}, \underline{r}') u(\underline{r}', \underline{r}'') \left[\psi_{\beta}(\underline{r}'', \underline{R}_m) \right] d\underline{r} d\underline{r}' d\underline{r}''$$

Dieses Ergebnis ist physikalisch unmittelbar einleuchtend. Das Integral in (2.12) beschreibt nämlich eine Art 'Dipolwechselwirkung' zwischen der Auslenkung eines Gitterbausteines am Ort $\underline{R}_n$ mit der Auslenkung eines anderen am Ort $\underline{R}_m$. Die Abschirmung dieser Wechselwirkung durch die Leitungselektronen wird entsprechend der linearen Antworttheorie mit der inversen mikroskopischen DEK beschrieben. Entwickelt man in (2.12) die Ionendichte $g_{\alpha\beta}(\underline{r})$ und die inverse DEK nach ebenen Wellen und führt außerdem die symmetrisierte inverse DEK gemäß

$$(2.13) \quad \chi^{-1}(q+Q, q+Q') = \frac{1q+Q}{1q+Q'} \epsilon^{-1}(q+Q, q+Q')$$

ein, so erhält man für die F - Matrix:

$$(2.14) \quad F_{\alpha\beta}(q) = \frac{4\pi e^2}{V_Z} \sum_{Q, Q'} \frac{(q+Q)_\alpha}{|q+Q|} S_{ion}(q+Q) \chi^{-1}(q+Q, q+Q') S_{ion}(q+Q') \frac{(q+Q')_\beta}{|q+Q'|}$$

Statt der neunfachen Integration im Ortsraum in (2.12) ist also bei Entwicklung nach ebenen Wellen eine zweifache Summe über reziproke Gittervektoren durchzuführen. Die genaue Untersuchung der Doppelsumme in (2.14) zeigt jedoch, daß diese divergiert, da die Ionendichte $S_{ion}(q+Q)$ für große Q gegen die Kernladungszahl Z und die inverse DEK gegen die Einheitsmatrix strebt. Man spaltet deshalb von $\chi^{-1}(q+Q, q+Q')$ die Einheitsmatrix $\delta_{Q, Q'}$ ab und berechnet ihren Anteil zu (2.14) getrennt. Die F - Matrix ist dann gegeben durch:

$$(2.15) \quad F_{\alpha\beta}(q) = F_{\alpha\beta}^{(C)}(q) + F_{\alpha\beta}^{(E)}(q),$$

wobei der Coulombanteil

$$(2.16) \quad F_{\alpha\beta}^{(C)}(q) = \sum_{R_n} e^{iq \cdot R_n} \int [\nabla_\alpha S_{ion}(\tau - R_n)] v(\tau - \tau') [\nabla_\beta S_{ion}(\tau')] d\tau d\tau',$$

der die nackte Ion-Ion-Wechselwirkung beschreibt, nach dem Ewaldverfahren zum Teil im Ortsraum ausgewertet wird (24).

Den elektronischen Anteil

$$(2.17) \quad F_{\alpha\beta}^{(E)}(q) = \frac{4\pi e^2}{V_Z} \sum_{Q, Q'} \frac{(q+Q)_\alpha}{|q+Q|} S_{im}(q+Q) \left\{ \chi^{-1}(q+Q, q+Q') - \delta_{Q, Q'} \right\} S_{ion}(q+Q') \frac{(q+Q')_\beta}{|q+Q'|}$$

zur F - Matrix kann man im Prinzip über die Fouriertransformierte der inversen mikroskopischen DEK $\chi^{-1}(q+Q, q+Q')$ berechnen.

Bei Metallen geht man in konkreten Rechnungen von der Random-Phase-Approximation (RPA) für die DEK aus (näheres siehe z.B. (27,28)). In dieser Näherung ist χ^{-1} gegeben durch:

$$(2.18) \quad a) \quad \chi_{RPA}(q+Q, q+Q') = \delta_{Q,Q'} - \frac{4\pi e^2}{V_Z} \frac{P_{RPA}(q+Q, q+Q')}{|q+Q| |q+Q'|}$$

$$b) \quad P_{RPA} = \frac{2}{N} \sum_{\substack{n, n' \\ k}} \langle n'k+q | e^{i(q+Q)\tau} | n'k \rangle \frac{f_{n'k+q} - f_{nk}}{E_{n'k+q} - E_{nk}} \langle n'k+q | e^{i(q+Q)\tau} | nk \rangle$$

$$c) \quad \sum_{Q'} \chi_{RPA}(q+Q, q+Q') \chi_{RPA}^{-1}(q+Q', q+Q'') = \delta_{Q,Q''}$$

Zur Berechnung der Polarisation P_{RPA} aus (2.18b) benötigt man die Matrixelemente

$$(2.19) \quad \langle n'k+q | e^{i(q+Q)\tau} | nk \rangle = \int_{WSZ} \psi_{n'k+q}^*(\tau) e^{i(q+Q)\tau} \psi_{nk}(\tau) d\tau$$

mit den Wellenfunktionen $\psi_{n'k+q}$ und ψ_{nk} , sowie die Einteilchenenergien $E_{n'k+q}$ und E_{nk} . Wegen der Verteilungsfunktion

$$(2.20) \quad f_{nk} = \begin{cases} 1 & \text{für } E_{nk} \leq \epsilon_F = \text{Fermienergie} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

erstreckt sich die Summation jeweils über ein besetztes und ein unbesetztes Band.

Energien und Matrixelemente werden zur Durchführung der k -Integration in (2.18b) in beliebigen k -Punkten der Brillouin-Zone (BZ) gebraucht. Die Bandstrukturrechnungen von Bohn liegen jedoch nur in wenigen hochsymmetrischen k -Punkten vor, so daß Energien und Wellenfunktionen interpoliert werden müssen.

3. INTERPOLATION DER ENERGIEN UND WELLENFUNKTIONEN.

BERECHNUNG DER MATRIXELEMENTE. DIE K-INTEGRATION.

3.1 EINLEITUNG

Bohn berechnete Energien und Wellenfunktionen von Lithium in 44 äquidistanten k-Punkten auf den hochsymmetrischen Richtungen Δ , Σ , Λ , D und G. Je nach k-Punkt stehen bis zu 25 Eigenlösungen zur Verfügung. Auf Grund des analytischen Ansatzes für die Wellenfunktionen, bei dem wegen der numerischen Anwendung nur eine begrenzte Zahl von Entwicklungsfunktionen berücksichtigt werden konnte, sind jedoch die Eigenlösungen mit höheren Energien unphysikalisch. Wir konnten ein Kriterium für die 'Qualität' der Wellenfunktionen ableiten und numerisch anwenden. Dieses Kriterium, das im Abschnitt 4.4.3 genauer diskutiert wird, ergab eine gute Brauchbarkeit der Wellenfunktionen bis etwa zum 15. Band.

Für die Einelektronenenergien hat Bross ein Interpolationsverfahren vorgeschlagen (20). Dieses Verfahren, das vom Formalismus der Wannierfunktionen Gebrauch macht, liefert jedoch nur Energien in beliebigen k-Punkten, die Wellenfunktionen müssen getrennt behandelt werden. Roth-Seefrid verwendete diese Energieinterpolationsmethode für einen Vierbandkomplex und berechnete die Wellenfunktionen in allgemeinen k-Punkten mit einem LCAO-Formalismus (19). Beide Verfahren gehen davon aus, daß es möglich ist, gut lokalisierte Wannierfunktionen zu definieren. Da Lithium aber fast freie Leitungselektronen hat, zeigt ihre Anwendung nur teilweise befriedigende Ergebnisse. Viel zu schwerfällig sind jedenfalls beide Verfahren, um wesentlich mehr als vier Energiebänder bzw Wellenfunktionen zu interpolieren. Nach den Untersuchungen von Roth-Seefrid sind mindestens

12 bis 15 Bänder notwendig um die Gitterdynamik von Lithium zu verstehen. Um seine Aussagen zu überprüfen und um bei unserer neuen Darstellung der Gitterdynamik nicht wie er an einer zu niedrigen Bandzahl zu scheitern, mußten wir daher ein Interpolationsverfahren für Energien und Wellenfunktionen verwenden, das möglichst bis zum 15. Band brauchbare Ergebnisse bringt. Außerdem muß ein solches Verfahren numerisch einfach realisierbar sein, um die Rechenzeiten in vernünftigen Grenzen zu halten. Es ist dabei zu beachten, daß die Zahl der zu berechnenden Matrixelemente quadratisch mit der Zahl der Bänder wächst.

Als einzig gangbarer Weg bot sich das $\underline{k}$ - $\underline{p}$ -Verfahren an, mit dem man aus dem vollständigen Satz der Eigenlösungen in einem Punkt $\underline{k}_0$ der BZ sämtliche Eigenlösungen in einem beliebigen anderen Punkt $\underline{k}_0 + \underline{q}$ berechnen kann (29). Zwar eignet sich Lithium mit seinen fast freien Leitungselektronen sehr gut für die Anwendung des $\underline{k}$ - $\underline{p}$ -Verfahrens, zwei Voraussetzungen sind in unserem Fall jedoch nicht erfüllt. Erstens stehen in jedem Ausgangspunkt $\underline{k}_0$ nur maximal 25 Eigenlösungen zur Verfügung, und zweitens wurden die Bandstrukturechnungen von Bohn mit einem nichtlokalen Austauschpotential durchgeführt, was zu numerisch schwer zu berechnenden zusätzlichen Termen beim $\underline{k}$ - $\underline{p}$ -Verfahren führt. Das erste Problem lösten wir dadurch, daß wir nicht aus den Eigenlösungen von nur einem Punkt $\underline{k}_0$ Energien und Wellenfunktionen in den anderen $\underline{k}$ -Punkten zu bestimmen versuchten, sondern wir wählten insgesamt sieben hochsymmetrische Punkte im 48. tel der BZ als Ausgangspunkte. Je geringer nämlich der Abstand zu dem Ausgangspunkt $\underline{k}_0$ ist, desto weniger Eigenlösungen sind in $\underline{k}_0$ notwendig, um die Eigenlösungen in $\underline{k}_0 + \underline{q}$ darzustellen. Die numerischen Ergebnisse ergaben, daß man unter den genannten Voraussetzungen gute Werte für die Energien und Matrixelemente in der ganzen BZ erhält. Der Vergleich mit dem Interpolationsverfahren mit Wannierfunktionen, das Roth-Seefrid benutzte, ergibt einen erheblich geringeren Fehler mit dem $\underline{k}$ - $\underline{p}$ -Verfahren für den Vierbandkomplex. Selbst

bis zum 15. Band ist mit dem $\underline{k}$ - $\underline{p}$ -Verfahren der mittlere Fehler in den Energien geringer als bei den vier Bändern mit dem Wannier-Interpolationsverfahren. Der Grund liegt darin, daß das $\underline{k}$ - $\underline{p}$ -Verfahren dem Ebenen-Wellen-Charakter der Leitungsbandelektronen gerechter wird als das Verfahren, das gut lokalisierte Wannierfunktionen voraussetzt. Das zweite Problem, die nichtlokalen Austauschterme zum üblichen $\underline{k}$ - $\underline{p}$ -Verfahren, war Gegenstand eingehender Untersuchungen (siehe (30,31)).

Im Abschnitt 3.2 gehen wir auf die Anwendung des $\underline{k}$ - $\underline{p}$ -Verfahrens bei Lithium ein und diskutieren die nichtlokalen Korrekturterme sowie die Ergebnisse für die Energien. In 3.3 beschreiben wir die Berechnung der Matrixelemente über die Fouriertransformierte der Blochwellenfunktionen. Neben Konvergenzuntersuchungen der Summen über rez. Gittervektoren und Vergleichen mit direkt berechneten Matrixelementen diskutieren wir die Ergebnisse für die mit dem $\underline{k}$ - $\underline{p}$ -Verfahren interpolierten Matrixelemente. Im Abschnitt 3.4 beschreiben wir unsere Methode der $\underline{k}$ -Integration.

3.2 BERECHNUNG DER ENERGIEN UND WELLENFUNKTIONEN FÜR BELIEBIGE $\underline{K}$ -PUNKTE MIT DEM $\underline{K}$ - $\underline{P}$ -VERFAHREN

Bei unseren Rechnungen gingen wir vom modifizierten $\underline{k}$ - $\underline{p}$ -verfahren für Einteilchenbandstrukturechnungen mit nicht-lokalem Austauschpotential aus (31). Das Eigenwertproblem für die Energien in einem Punkt $\underline{k}_0 + \underline{q}$ lautet in diesem Fall, wenn die Eigenlösungen $E_{n,\underline{k}_0}, \psi_{n,\underline{k}_0}$ im Ausgangspunkt $\underline{k}_0$ gegeben sind:

$$(3.1) \quad \sum_{n''} \left[q \cdot \langle n' k_0 | \underline{v} | n'' k_0 \rangle + \frac{1}{2} q \cdot \langle n' k_0 | \underline{(1/M)} | n'' k_0 \rangle \cdot q \right. \\ \left. + (E_{n' k_0} - E) \delta_{n' n''} \right] I_{n'', n} (k_0, q) = 0$$

für alle n' und n

Dabei ist $\langle n' k_0 | \underline{v} | n'' k_0 \rangle$ das Matrixelement des Geschwindigkeitsoperators $\underline{v}$ mit den Blochwellenfunktionen $\langle n' k_0 |$ und $| n'' k_0 \rangle$ im Punkt $\underline{k}_0$. $\underline{v}$ reduziert sich im Spezialfall eines lokalen Austauschpotentials zu $\underline{p}/m$, mit dem Impulsoperator $\underline{p} = i \nabla$ und der Elektronenmasse m . $\underline{(1/M)}$ ist der inverse Massenoperator, der wiederum für den Fall eines lokalen Austausches, gleich $1/m(\delta_{\mu\nu})$ wird. $\delta_{\mu\nu}$ ist das Kroneckersymbol. (3.1) ist ein lineares Eigenwertproblem mit den Energien $E_{n' k_0}$ im Punkt $\underline{k}_0 + \underline{q}$ als Eigenwerte. Die Eigenvektoren $I_{n'', n} (k_0, q)$ sind die Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktionen im Punkt $\underline{k}_0 + \underline{q}$ nach denen in $\underline{k}_0$:

$$(3.2) \quad | n k_0 + q \rangle = e^{i q \cdot \underline{r}} \sum_{n'} | n' k_0 \rangle I_{n', n} (k_0, q)$$

Häufig interessiert man sich für die Entwicklung von Energien und Wellenfunktionen nach kleinen q um einen Punkt $\underline{k}_0$. Hierzu kann man die Eigenwertgleichung (3.1) nach Potenzen in q entwickeln (31). Da wir das $\underline{k}$ - $\underline{p}$ -Verfahren nicht nur für kleine q anwenden wollten, gingen wir bei den Rechnungen von der direkten Lösung des Eigenwertproblems (3.1) aus. Um das q jedoch nicht zu groß werden zu lassen - man benötigt dann zu viele Eigenlösungen in $\underline{k}_0$ -, wählten wir folgende sieben Ausgangspunkte, die an ausgezeichneten Stellen des 48. tels der BZ liegen.

(3.3) Ausgangspunkte $\underline{k}_0$ für das $\underline{k}$ - $\underline{p}$ -Verfahren.

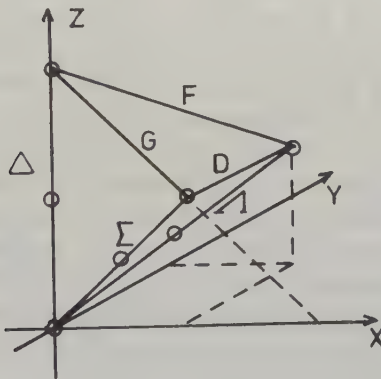
Auf Δ - Richtung: $(0,0,0)$, $(0,0,0.5)$, $(0,0,1)$

Auf Σ - Richtung: $(0.25,0,0.25)$, $(0.5,0,0.5)$

Auf Λ - Richtung: $(0.25,0.25,0.25)$,
 $(0.5,0.5,0.5)$

in Einheiten von $\left[\frac{2\pi}{a_s}\right]$

Abb. 1 Die Ausgangspunkte für das $\underline{k}$ - $\underline{p}$ -Verfahren



Die Wahl der Eckpunkte des 48.tels als Ausgangspunkte garantiert, daß in der Umgebung dieser kritischen Punkte die Interpolation besonders gut ist. Die drei Punkte auf jeweils der halben Richtung Δ , Σ und Λ liegen in der Nähe der Oberfläche der Fermikante, so daß Energien und Wellenfunktionen auch an der Fermikante gut wiedergegeben werden können.

Wie bereits erwähnt, liegen die Bandstrukturergebnisse von Bohn in insgesamt 44 äquidistanten $\underline{k}$ -Punkten auf den hoch-

symmetrischen Richtungen vor. Da wir beim k-p-Verfahren nur die sieben Punkte aus (3.3) verwenden, ist es möglich, die Ergebnisse aus dem Verfahren in den restlichen 37 Punkten mit den exakten Werten zu vergleichen. So kann man auch zuverlässige Aussagen über den Einfluß des nichtlokalen Austauschpotentials machen.

Tabelle 1 zeigt typische Ergebnisse unserer Rechnungen für die Energien in einigen der 37 $\underline{k}$ -Punkten, in denen ein Vergleich mit den exakten Energien möglich ist. Es bedeuten:

a: Beim k-p-Verfahren wurden die nichtlokalen Austauschkorrekturen zum Geschwindigkeits- und Massenoperator vernachlässigt, d.h. wir setzten $\underline{y} = \underline{p}/m$ und $(1/M) = 1/m(\delta_{\underline{p},0})$ wie im üblichen Verfahren (24).

b: Die Korrekturen auf Grund des nichtlokalen Austauschpotentials zu den Matricelementen $\langle n' \underline{k}_0 | \underline{V} | n \underline{k}_0 \rangle$ und $\langle n' \underline{k}_0 | (1/M) | n \underline{k}_0 \rangle$ in (3.1) wurden so bestimmt, daß die quadratische Entwicklung der Energien um die Ausgangspunkte $\underline{k}_0$ exakt ist. Die Entwicklung bis zu quadratischen Gliedern in $\underline{q}$ ist z.B. in (31) angegeben. Aus den exakten Energien in den zu $\underline{k}_0$ benachbarten Punkten kann man den linearen und quadratischen Koeffizienten der Entwicklung bestimmen und hieraus dann die nichtlokalen Korrekturterme.

c: Die exakten Energien von Bohn.

d: Die Differenz zwischen c und b.

Bei a und b wurden je nach Ausgangspunkt $\underline{k}_0$ zwischen 20 und 25 Eigenlösungen berücksichtigt. Die Zahl schwankt, da Bohn unterschiedlich viele Bänder berechnete (15). Als Ausgangspunkt für einen beliebigen Punkt $\underline{k}$ wurde das $\underline{k}_0$ aus (3.3) mit dem geringsten Abstand von $\underline{k}$ gewählt.

Die mittlere Abweichung eines Bandes - siehe jeweils letzte

Tab. 1 Energien mit dem k-p-Verfahren

Band:

$\underline{k}$	$\underline{k}_0$		1	2	3	4	5	6	7
o	o	a	-3.4910	0.1030	1.5010	1.5010	1.5246	1.7416	1.7932
		b	-3.4966	0.1032	1.5013	1.5013	1.5246	1.7416	1.7932
o	o	c	-3.4958	0.1033	1.4993	1.4993	1.5240	1.7376	1.7923
o.1	o	d	0.0008	0.0001	-0.0020	-0.0020	-0.0006	-0.0040	-0.0009
o	o	a	-3.4404	0.1654	1.2864	1.2864	1.4539	1.4537	1.8250
o	o	b	-3.5031	0.1693	1.2856	1.2856	1.4389	1.4537	1.8250
o	o	c	-3.4953	0.1709	1.2751	1.2751	1.4338	1.4423	1.8258
o.3	o.5	d	0.0078	0.0016	-0.0105	-0.0105	-0.0051	-0.0114	0.0008
o	o	a	-3.4800	0.6350	0.8760	0.8760	1.0209	1.2210	1.4590
		b	-3.5007	0.6245	0.8758	0.8758	1.0209	1.2168	1.4590
o	o	c	-3.4934	0.6185	0.8776	0.8776	1.0225	1.2300	1.4578
o.8	1	d	0.0073	-0.0060	0.0018	0.0018	0.0016	0.0132	-0.0012
o.15	o.25	a	-3.4681	0.1302	1.3328	1.4250	1.4867	1.6451	1.6788
		b	-3.5031	0.1316	1.3231	1.4245	1.4867	1.6451	1.6788
o	o	c	-3.4955	0.1329	1.3147	1.4199	1.4831	1.6399	1.6776
o.15	o.25	d	0.0076	0.0013	-0.0084	-0.0046	-0.0036	-0.0052	-0.0012
o.25	o	a	-3.4120	0.5910	0.5910	0.8730	1.4010	1.5420	1.5420
		b	-3.5274	0.6178	0.6178	0.8679	1.4020	1.5271	1.5271
o.25	o	c	-3.4943	0.6093	0.6093	0.8614	1.3917	1.5532	1.5532
o.75	1	d	0.0331	-0.0086	-0.0086	-0.0065	-0.0104	0.0261	0.0261
mittl. Abw.			0.0050	0.0020	0.0048	0.0043	0.0050	0.0064	0.0035

$\underline{k}$	$\underline{k}_0$		8	9	10	11	12	13	14
o	o	a	1.7932	1.8418	1.9387	2.0351	2.0351	2.1025	2.7156
		b	"	"	"	"	"	"	"
o	o	c	1.7923	1.8420	1.9398	2.0379	2.0379	2.1058	2.7066
o.1	o	d	-0.0009	0.0002	0.0011	0.0028	0.0028	0.0033	-0.0090
o	o	a	1.8250	1.9140	2.1483	2.4329	2.4329	2.5118	2.5341
		b	"	"	"	"	"	"	"
o	o	c	1.8258	1.9152	2.1529	2.4423	2.4423	2.4561	2.5437
o.3	o.5	d	0.0008	0.0012	0.0046	0.0094	0.0094	-0.0557	0.0096
o	o	a	2.3150	2.3150	2.4217	2.5721	3.0388	3.0388	3.1421
		b	"	"	"	"	"	"	"
o	o	c	2.3106	2.3106	2.4172	2.5741	3.0429	3.0429	3.1458
o.8	1	d	-0.0044	-0.0044	-0.0045	0.0020	0.0041	0.0041	0.0037
o.15	o.25	a	1.8277	1.9506	2.0336	2.1769	2.1935	2.4043	2.6807
		b	"	"	"	"	"	"	"
o	o	c	1.8268	1.9534	2.0384	2.1818	2.1987	2.4133	2.6553
o.15	o.25	d	-0.0009	0.0028	0.0048	0.0049	0.0052	0.0090	-0.0254
o.25	o	a	1.8480	2.3450	2.3539	2.7001	3.1904	3.2360	3.2584
		b	1.8455	"	"	"	"	"	"
o.25	o	c	1.8300	2.3494	2.3494	2.6845	3.1568	3.1628	3.1628
o.75	1	d	-0.0154	-0.0044	-0.0130	-0.0156	-0.0336	-0.0732	-0.0956
mittl. Abw.			0.0079	0.0051	0.0206	0.0297	0.0162	0.0651	0.1039

Energien in ryd, $\underline{k}$ -Punkte in $[\frac{\pi}{a}]$

Zeile in Tabelle 1 - bezieht sich auf alle 37 k-Punkte in denen ein Vergleich mit den exakten Energien möglich ist. Diese mittlere Abweichung pro Band haben wir noch über die untersten vier bzw fünfzehn Bänder gemittelt. Für die untersten vier Bänder erhält man:

$$0.0045 \text{ ryd} ,$$

für die untersten fünfzehn:

$$0.0231 \text{ ryd} .$$

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Genauigkeit bei den Bohnschen Bandstrukturechnungen etwa 0.003 ryd für die Energie des Leitungsbandes beträgt. Für höhere Bänder nimmt die Genauigkeit stark ab.

Zum Vergleich sei erwähnt, daß der mittlere Fehler für die vier Bänder beim Verfahren mit Wannierfunktionen zwischen 0.02 und 0.03 ryd liegt (19). Wie die entsprechende Tabelle bei Roth-Seefrid zeigt, treten beim Valenzband ($n=2$) Spitzenabweichungen von 0.0612 ryd gegenüber den exakten Energien auf. Mit dem k-p-Verfahren ist die maximale Abweichung beim Valenzband dagegen 0.0086 ryd.

Die Beispiele für die Ergebnisse mit dem k-p-Verfahren in Tabelle 1 sind vor allem in zweierlei Hinsicht interessant.

- 1) Infolge des Ebenen-Wellen-Charakters des Valenzbandes und der Leitungsbänder im größten Teil der WSZ liefert das k-p-Verfahren gute Resultate. Es ist zu erwarten, daß sich die anderen Alkalimetalle ähnlich verhalten, während bei den Übergangsmetallen die zum Teil stark lokalisierten d-Bänder Schwierigkeiten machen (vergleiche hierzu auch (32)). So konnten wir bei analogen Rechnungen für Kupfer, ausgehend von den Bandstrukturechnungen von Stöhr (33), keine auch nur annähernd so gute Ergebnisse erzielen. Der Verlauf der d-Bänder konnte nicht wiedergegeben werden. Ein Grund war sicher auch, daß das nichtlokale Austauschpotential diese Bän-

der sehr stark beeinflußt.

- 2) Der Einfluß der nichtlokalen Austauschkorrekturen zu den
Matrizelementen $\langle n' b_0 | \chi | n b_0 \rangle$
und $\langle n' b_0 | \frac{1}{r} | n b_0 \rangle$

macht sich bei Lithium vor allem beim Rumpf- und Valenzband bemerkbar. Der Vergleich von a und b in Tabelle 1 zeigt den geringen Einfluß auf die höheren Bänder. Dies entspricht den Untersuchungen von Bohn (15), der feststellte, daß sich bei den Bandstrukturechnungen das nichtlokale Austauschpotential im wesentlichen nur auf die beiden untersten Bänder auswirkt.

Gegenüber der Energieinterpolation mit dem Verfahren, das vom Wannierformalismus ausgeht (19,20), hat die Anwendung des k-p-Verfahrens folgende Vorteile:

- 1) Das k-p-Verfahren liefert bis zum 15. Band gute Ergebnisse, während die Erweiterung des anderen Verfahrens auf wesentlich mehr als vier Bänder sehr kompliziert wäre. Außerdem ist zu erwarten, daß bei einer solchen Erweiterung des Vierbandkomplexes der mittlere Fehler sehr stark ansteigen würde.
- 2) Das k-p-Verfahren liefert auch die Wellenfunktionen in beliebigen $\underline{k}$ -Punkten.
- 3) Die Abweichungen in der Umgebung der Symmetriepunkte sind bei unserer Anwendung des k-p-Verfahrens praktisch vernachlässigbar. Diese Umgebungen der Symmetriepunkte mit waagrechtener Energietangente sind für viele physikalische Effekte sehr wesentlich.
- 4) Die Anwendung des k-p-Verfahrens ist extrem einfach. Man benötigt im wesentlichen nur die Impulsmatrizelemente in den Ausgangspunkten $\underline{k}_0$.

Dabei ist zu beachten, daß das k-p-Verfahren ein differen-

tielles Interpolationsverfahren ist, d.h. die Energien werden in der Umgebung einer gewissen Anzahl von $\underline{k}$ -Punkten approximiert, wobei sie in diesen Punkten exakt sind. Das Verfahren, das vom Wannierformalismus ausgeht, bewirkt dagegen eine gleichmäßige Approximation der Energien im gesamten $\underline{k}$ -Raum.

In Tabelle 2 geben wir noch einige typische Beispiele für die Austauschkorrekturen zu den Matrixelementen

$$\langle n' \underline{k}_0 | \underline{V} | n \underline{k}_0 \rangle \quad \text{und} \quad \langle n' \underline{k}_0 | \underline{(1/M)} | n \underline{k}_0 \rangle \quad \text{an.}$$

Während sie für höhere Bänder 2 bis 3% nicht wesentlich überschreiten, betragen sie für das Rumpfband bis zu 50%, für das Valenzband bis zu 15%.

Tab. 2 Korrekturen zu den Matrixelementen des Geschwindigkeits- und des inversen Massenoperators auf Grund des nichtlokalen Austauschpotentials.

$$\underline{k}_0 = (0, 0, 0.5) \frac{2\pi}{a}$$

Band	ohne Korrekturen $\frac{1}{m} \langle n' \underline{k}_0 \underline{P} n \underline{k}_0 \rangle$	mit Korrekturen $\langle n' \underline{k}_0 \underline{V} n \underline{k}_0 \rangle$	ohne Korrekturen $\frac{1}{m} \langle n' \underline{k}_0 n \underline{k}_0 \rangle (\delta_{\mu\nu})$	mit Korrekturen $\langle n' \underline{k}_0 \underline{(1/M)} n \underline{k}_0 \rangle$
$n' = 1$ $n = 1$	0 0 0.00794	0 0 0.00372	2 0 0 0 2 0 0 0 2	2 0 0 0 2 0 0 0 1.639
$n' = 2$ $n = 2$	0 0 0.76456	0 0 0.86830	2 0 0 0 2 0 0 0 2	2 0 0 0 2 0 0 0 1.992

3.3 BERECHNUNG UND INTERPOLATION DER MATRIXELEMENTE

Neben den üblichen $e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}}$ -Matrixelementen, die bei der Theorie der Elektron-Phonon-Wechselwirkung auftreten, müssen bei unserer neuen Darstellung der Gitterdynamik auch Matrixelemente des Impulsoperators $\mathbf{p} = i\nabla$ und von $\mathbf{p}_\alpha \mathbf{p}_\beta$ ausgewertet werden. Es treten folgende drei Typen von Matrixelementen auf:

$$\begin{aligned}
 (3.4) \quad a) \quad & \langle n' \mathbf{k} + \mathbf{q} | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{Q})\mathbf{r}} | n \mathbf{k} \rangle = \int_{\text{wsz}} \psi_{n' \mathbf{k} + \mathbf{q}}^*(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{Q})\mathbf{r}} \psi_{n \mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 b) \quad & \langle n' \mathbf{k} + \mathbf{q} | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{Q})\mathbf{r}} \mathbf{p}_\alpha | n \mathbf{k} \rangle = \int \psi_{n' \mathbf{k} + \mathbf{q}}^*(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{Q})\mathbf{r}} \mathbf{p}_\alpha \psi_{n \mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 c) \quad & \langle n' \mathbf{k} + \mathbf{q} | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{Q})\mathbf{r}} \mathbf{p}_\alpha \mathbf{p}_\beta | n \mathbf{k} \rangle = - \int \psi_{n' \mathbf{k} + \mathbf{q}}^*(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{Q})\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \psi_{n \mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
 \end{aligned}$$

Während wir die $e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}}$ -Matrixelemente für etwa zehn kubische Schalen - das entspricht rund hundert rez. Gittervektoren - berechnen mußten, waren die Matrixelemente mit dem Impulsoperator $\mathbf{p}$ und dem Produkt $\mathbf{p}_\alpha \mathbf{p}_\beta$ nur für die nächsten Nachbarn in $\mathbf{Q}$ auszuwerten. Auf Grund der im Abschnitt 3.2 beschriebenen Anwendung des k-p-Verfahrens mit sieben Ausgangspunkten $\mathbf{k}_0$ im 48. tel der BZ mußten wir die Matrixelemente (3.4) für $\mathbf{q}$ in Δ -Richtung für insgesamt 36 $\mathbf{k} + \mathbf{q} - \mathbf{k}$ -Kombinationen berechnen, um ein hinreichend dichtes Netz für die $\mathbf{k}$ -Integration zu erhalten¹. Dabei ist zu beachten, daß bei den 36 $\mathbf{k} + \mathbf{q} - \mathbf{k}$ -Kombinationen sowohl $\mathbf{k}$ als auch $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ durch eine kubische Operation in einen der sieben Ausgangs-

1 Die Beschränkung auf $\mathbf{q}$ in Δ -Richtung war notwendig, um die gesamte Rechenzeit in Grenzen zu halten. Selbstverständlich sind alle Verfahren für beliebige $\mathbf{q}$ anwendbar.

punkte im 48.tel der BZ übergeführt werden kann. Wie wir im nächsten Abschnitt näher erläutern werden, ist das Integrationsgebiet für q in Δ -Richtung auf ein achtel der BZ reduzierbar. Mit den etwa 20 mal 20 Bandkombinationen ergibt dies eine Zahl von rund zwei Millionen auszuwertenden Matrixelementen. Um diese große Anzahl von Matrixelementen mit den relativ komplizierten Blochwellenfunktionen in einer realisierbaren Rechenzeit auswerten zu können, entwickelten wir nach einem Vorschlag von Roth-Seefrid die Wellenfunktionen nach ebenen Wellen (19).

$$(3.5) \quad \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{Q}} \varphi_n(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{r}}$$

Mit den Entwicklungskoeffizienten $\varphi_n(\mathbf{k}, \mathbf{Q})$ lassen sich die Matrixelemente aus (3.4) als einfache Summen über rez. Gittervektoren schreiben:

$$(3.6) \quad \begin{aligned} a) \quad & \langle n' \mathbf{k} + \mathbf{q} | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{r}} | n \mathbf{k} \rangle = VZ \cdot \sum_{\mathbf{K}} \varphi_{n'}^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{K} + \mathbf{Q}) \varphi_n(\mathbf{k}, \mathbf{K}) \\ b) \quad & \langle n' \mathbf{k} + \mathbf{q} | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p}_\alpha | n \mathbf{k} \rangle = -VZ \cdot \sum_{\mathbf{K}} \varphi_{n'}^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{K} + \mathbf{Q}) (\mathbf{k} + \mathbf{K})_\alpha \varphi_n(\mathbf{k}, \mathbf{K}) \\ c) \quad & \langle n' \mathbf{k} + \mathbf{q} | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p}_\alpha \mathbf{p}_\beta | n \mathbf{k} \rangle = VZ \cdot \sum_{\mathbf{K}} \varphi_{n'}^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{K} + \mathbf{Q}) (\mathbf{k} + \mathbf{K})_\alpha (\mathbf{k} + \mathbf{K})_\beta \varphi_n(\mathbf{k}, \mathbf{K}) \end{aligned}$$

Wie von Roth-Seefrid eingehend untersucht, gehen die Fourierkoeffizienten $\varphi_n(\mathbf{k}, \mathbf{K})$ der Wellenfunktionen auf Grund der stetigen Differenzierbarkeit der $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ im ganzen Ortsraum mit $1/K^4$ asymptotisch gegen null (19, 34). Hieraus kann man auf das Konvergenzverhalten der Summen in (3.6) schließen. Man zeigt leicht, daß sich bei Summation in (3.6) über rez. Gittervektoren $\mathbf{K}$ bis zum Betrag K_0 der Restterm bei a wie $1/K_0^4$, bei b wie $1/K_0^3$ und bei c wie $1/K_0^2$ verhält.

Die $e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}}$ -Matrixelemente mußten wir für etwa zehn kubische

Schalen berechnen, was einem größten $\underline{Q}$ -Vektor $(4,1,1) \frac{2\pi}{a_0}$ entspricht. Die Konvergenzuntersuchungen der $\underline{K}$ -Summe in (3.6a) ergaben für diese $\underline{Q}$ -Vektoren, daß für die Leitungsbänder der Endwert auf drei Stellen hinter dem Komma erreicht ist, wenn man über 800 $\underline{K}$ -Vektoren summiert. Bei Beteiligung der Rumpffzustände muß man über mehrere tausend $\underline{K}$ -Vektoren summieren, um eine vergleichbare Genauigkeit zu erhalten. Der Grund liegt in der starken Lokalisation der Rumpfelektronen im Ortsraum, was eine langsam konvergente Fourierentwicklung zur Folge hat. Bei der Theorie der Elektron-Phonon-Wechselwirkung treten jedoch die Rumpfbandzustände nicht auf.

Wie wir bereits erwähnten, benötigt man die Matrixelemente (3.4b) und (3.4c) nur für die nächsten Nachbarn in $\underline{Q}$, d.h. beispielsweise für $(1,0,-1) \frac{2\pi}{a_0}$ oder $(0,0,-2) \frac{2\pi}{a_0}$. Die Tabellen 4 und 5 zeigen das typische Konvergenzverhalten der $\underline{K}$ -Summen in (3.6b) und (3.6c). Bei Summation über tausend rez. Gittervektoren $\underline{K}$ sind die Matrixelemente

$$\langle n'k+q | e^{i(q+Q)r} p_x | nk \rangle$$

auf drei Stellen hinter dem Komma genau, die Matrixelemente

$$\langle n'k+q | e^{i(q+Q)r} p_x p_x | nk \rangle$$

auf zwei bis drei Stellen.

Bei unseren Rechnungen beschränkten wir uns in (3.6a) auf 800 und in (3.6b) bzw. (3.6c) auf 1000 $\underline{K}$ -Vektoren. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Fehler durch die notwendige Interpolation der Matrixelemente erheblich größer ist als der Fehler auf Grund der endlichen $\underline{K}$ -Summen in (3.6). Weiter ist zu beachten, daß nur der absolute Fehler der Matrixelemente wichtig ist, da kleine Matrixelemente, die einen großen relativen Fehler haben können, nur wenig zu der zu berechnenden Größe, wie z.B. der DEK, beitragen.

Tabelle 3 zeigt auch typische Beispiele für die mit dem k-p-Verfahren interpolierten Matrixelemente. In der zweiten Spalte von rechts stehen die direkt ausgewerteten Größen,

deren Berechnung ohne Fouriertransformation der Wellenfunktionen erfolgte. Die geringen Abweichungen zu den über die Fouriertransformierte berechneten Matrixelementen (Spalte 4) sind auf unterschiedliche numerische Integrationsverfahren zurückzuführen. Zu den interpolierten Matrixelementen (Spalte 6) sei bemerkt, daß jeweils zwei Wellenfunktionen in einem beliebigen $\underline{k}$ -Punkt berechnet werden müssen und daß bei einem Eigenwertproblem, wie dem k - p -Verfahren, die Eigenvektoren immer ungenauer sind als die Eigenwerte. Unter diesen Voraussetzungen ist die Übereinstimmung der interpolierten und der exakten Werte sehr befriedigend.

Für $\underline{q} = 0$ und $\underline{Q} = 0$ gehen die Matrixelemente $\langle n' \underline{k} + \underline{q} | e^{i(\underline{q} + \underline{Q}) \cdot \underline{r}} | n \underline{k} \rangle$ in Größen über, die man üblicherweise als Impulsmatrixelemente bezeichnet. Für diesen Fall kann die Berechnung über die Fouriertransformierte der Wellenfunktionen nach (3.6b) mit den direkt berechneten Matrixelementen von Faust verglichen werden (35). Wie Tabelle 4 in Beispielen zeigt, stimmen die Werte auf drei Stellen hinter dem Komma überein.

Wir erwähnten bereits, daß wir zur Berechnung der Phononenfrequenzen mit $\underline{q}$ in Δ -Richtung mehr als zwei Millionen Matrixelemente der in (3.4) angegebenen Typen auswerten mußten. Unter den genannten Voraussetzungen betrug hierfür die Rechenzeit am Leibniz-Rechen-Zentrum München mehr als fünfzehn Stunden. Eine direkte Auswertung der Matrixelemente ohne Fouriertransformation der Wellenfunktionen hätte um einen Faktor 10 bis 20 länger gedauert.

Die Berechnung der zahlreichen Matrixelemente mit den relativ komplizierten Blochwellenfunktionen von Bohn (15) erwies sich als eines der schwierigsten numerischen Probleme dieser Arbeit.

Tab. 3 Matricelemente $\langle n' \mathbf{k} + \mathbf{q} | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{r}} | n \mathbf{k} \rangle$
 $\mathbf{k}$ und $\mathbf{q}$ in Δ -Richtung
 $\underline{\mathbf{k}} = (0, 0, k) \frac{2\pi}{a_s}$ $\underline{\mathbf{q}} = (0, 0, q) \frac{2\pi}{a_s}$
 $n = 1$: Rumpfband $n = 2$: Valenzband

$n' \ n$	$\mathbf{k} + \mathbf{q} \ \mathbf{k}$	$\underline{\mathbf{Q}}$ in $[\frac{2\pi}{a_s}]$	Summation über 800 $\underline{\mathbf{K}}$	exakte ME siehe (36)	Interpolierte ME
2 2	0.8 0	0 0 0	0.9542	0.95296	0.9504
5 1	0.2 0		0.0478 *	0.04895	0.0425
5 2	0.2 0		0.0577	0.05984	0.0549
5 2	0.3 0.1		0.0577	0.06026	0.0574
5 2	0.4 0.2		0.0592	0.06109	0.0594
5 2	0.8 0		0.0398	0.03743	0.0239
5 5	0.2 0		0.8972	0.89662	0.9005
5 5	0.3 0.1		0.9584	0.95885	0.9218
5 5	0.4 0.2		0.9814	0.98128	0.9670
2 2	0.2 0	1 0 -1	-0.0646	-0.06509	-0.0682
2 2	0.5 0.3		-0.0702	-0.07026	-0.0715
3 2	0.2 0		-0.6133	-0.61251	-0.5758
3 2	0.5 0.3		-0.6725	-0.67153	-0.6723
5 2	0.2 0		0.3849	0.38386	0.3542
5 2	0.5 0.3		0.4141	0.41322	0.4088
2 2	0.2 0	3 1 0	-0.0202	---	-0.0199
2 2	0.5 0.3		0.0160	---	0.0161
3 2	0.2 0		-0.0285	---	-0.0307
5 2	0.2 0		-0.0129	---	-0.0088

* wegen Beteiligung des Rumpfbandes Summation über
2200 $\underline{\mathbf{K}}$ -Vektoren

Tab. 4 Matrixelemente $\langle n'k+q | e^{i(q+Q)r} | nk \rangle$
 $\underline{k}$ und $\underline{q}$ wie in Tab. 3

$n' \ n$	$k+q \ k$	$\underline{Q} \text{ in}$	Summation über 1000 $\underline{K}$	Sum. über 2200 $\underline{K}$	exakte ME siehe (35)
3 2	0 0	0 0 0	0 0 -.2192	0 0 -.2195	0 0 -.2199
3 2	0.5 0		0 0 .2157	0 0 .2160	----
2 1	0.5 0		0 0 .0686	0 0 .0689	----
4 2	0.5 0.5		0 .1837 0	0 .1833 0	0 .1822 0
2 1	0 0	1 0 -1	.1197 0 -.1197	----	----
3 2	0 0		-.3269 0 .1708	----	----
2 1	0.5 0		.1268 0 -.0635	----	----
3 2	0.5 0		.3441 0 -.1878	----	----

Tab. 5 Matrixelemente $\langle n'k+q | e^{i(q+Q)r} | nk \rangle$
 $\underline{k}$ und $\underline{q}$ wie in Tabelle 3

$n' \ n$	$k+q \ k$	$\underline{Q} \text{ in}$	Summation über 1000 $\underline{K}$	Summation über 2200 $\underline{K}$
2 2	0 0	0 0 0	0.1634 0 0 0 0.1634 0 0 0 0.1634	0.1723 0 0 0 0.1723 0 0 0 0.1723
3 2	0.5 0	0 0 0	-0.0729 0 0 0 -0.0729 0 0 0 -0.1746	-0.0730 0 0 0 -0.0730 0 0 0 -0.1751
2 1	0.5 0	0 0 0	-0.5897 0 0 0 -0.5896 0 0 0 -0.6079	-0.6051 0 0 0 -0.6051 0 0 0 -0.6238
3 2	0 0	1 0 -1	0.2833 0 -0.2833 0 -0.0414 0 -0.2833 0 0.2175	-----

3.4 DIE K - INTEGRATION

Berechnet man die RPA-DEK für einen Wellenvektor $\underline{q}$ auf einer hochsymmetrischen Richtung, so kann man entsprechend der Symmetrie von $\underline{q}$ das $\underline{k}$ -Integrationsgebiet auf einen Teil der BZ reduzieren. So genügt es für $\underline{q}$ in Δ -Richtung die Integration über ein Achtel der BZ zu erstrecken. Dieses Achtel überdecken wir mit einem Netz von Würfelpunkten, die entsprechend ihrer Lage am Rand oder im Innern des Integrationsgebietes ein unterschiedliches Gewicht haben. Die Konvergenzuntersuchungen ergaben, daß es für eine Genauigkeit von 2 bis 4% für die DEK ausreicht, für die Matrixelemente ein Netz von 30 $\underline{k}$ -Punkten und für die Energien ein Netz von 180 $\underline{k}$ -Punkten im Achtel der BZ zu wählen. Eine Erhöhung auf 180 Punkte für die Matrixelemente bzw 1224 Punkte für die Energien ergab eine entsprechend geringe Änderung der DEK. 30 Punkte im Achtel der BZ entsprechen vier Punkten auf der langen Kante des 48.tels - d.h der Δ -Richtung - und 180 Punkte entsprechen acht Punkten auf derselben Richtung.

Da zur Berechnung der RPA-DEK über einen Nenner der Form $E_{\underline{k}+\underline{q}} - E_{\underline{k}}$ integriert werden muß, darf in den Netzpunkten diese Energiedifferenz einen vorgegeben Wert nicht unterschreiten. Eingehende Untersuchungen von Roth-Seeffrid (19) ergaben, daß die Netzpunkte in denen die Energiedifferenz zu klein wird, weggelassen werden können. Der Grund liegt darin, daß ein Integral über einen singulären Punkt $\underline{k}_i$ mit $E_{\underline{k}_i+\underline{q}} - E_{\underline{k}_i} = 0$ bei gegen null gehendem Integrationsgebiet verschwindet¹.

1 Eine etwas modifizierte Methode zur $\underline{k}$ -Integration über einen Energienenner der Form $E_{\underline{k}+\underline{q}} - E_{\underline{k}} + \hbar\omega$ stammt von J.B.Diamond (37).

Betrachtet man Gleichung (2.18b) für die RPA-Polarisation im Punkt $\underline{q} = 0$, so erhebt sich die Frage, wie der Beitrag der Intrabandübergänge zu berechnen ist. Roth-Seefrid diskutierte dieses Problem ausführlich in seiner Arbeit (19). Unsere genauen Untersuchungen ergaben jedoch, daß diese Intrabandübergänge für $\underline{q} = 0$ bei der Elektron-Phonon-Wechselwirkung keine Rolle spielen. Im Anhang 1 zeigen wir, daß sie wegzulassen sind.

4. DAS NEUE VERFAHREN ZUR BERECHNUNG DES PHONONEN- SPEKTRUMS VON EINFACHEN METALLEN

4.1 EINLEITUNG - DIE PROBLEMATIK

Wie in Kapitel 2 hergeleitet, sind die Phononenfrequenzen in der adiabatischen und harmonischen Näherung, bei Darstellung im Fourierraum, über folgende Gleichungen gegeben:

$$\begin{aligned}
 (4.1) \quad a) \quad & \sum_{\beta} [D_{\alpha\beta}(q) - M \omega(q)^2 \delta_{\alpha\beta}] e_{\beta}(q) = 0 \\
 b) \quad & D_{\alpha\beta}(q) = F_{\alpha\beta}(q) - F_{\alpha\beta}(0) \\
 c) \quad & F_{\alpha\beta}(q) = F_{\alpha\beta}^{(c)}(q) + F_{\alpha\beta}^{(E)}(q) \\
 d) \quad & F_{\alpha\beta}^{(c)}(q) = \sum_n e^{i q \cdot R_n} \int d\tau d\tau' [R_{\alpha} g_{ion}(\tau - R_n)] v(\tau - \tau') [\nabla_{\beta} g_{ion}(\tau')] \\
 e) \quad & F_{\alpha\beta}^{(E)}(q) = \frac{4\pi e^2}{V_z} \sum_{Q, Q'} \frac{(q+Q)_{\alpha}}{|q+Q|} S_{ion}(q+Q) \left\{ K^{-1}(q+Q, q+Q') - \delta_{Q, Q'} \right. \\
 & \quad \left. \times g_{ion}(q+Q') \frac{(q+Q')_{\alpha}}{|q+Q'|} \right\}
 \end{aligned}$$

wobei für $q = 0$ nur über $Q, Q' \neq 0$ summiert wird

$D_{\alpha\beta}(q)$ bezeichnet man als die dynamische Matrix. Durch ihre drei Eigenwerte sind die Quadrate der Phononenfrequenzen gegeben. M ist die Masse eines Ions. Den Coulombanteil

$$(4.2) \quad D_{\alpha\beta}^{(c)}(q) = F_{\alpha\beta}^{(c)}(q) - F_{\alpha\beta}^{(c)}(0)$$

zur dynamischen Matrix kann man nur mit dem Ewaldverfahren berechnen (24). Für Lithium bzw Kalium bestimmte Toya diesen Coulombanteil (3,4).

Den elektronischen Anteil zur dynamischen Matrix erhält man in der obigen Pickschen Formulierung der Gitterdynamik (21) über die inverse mikroskopische DEK $\chi^{-1}(q+Q, q+Q')$ durch eine Doppelsumme über die rez. Gittervektoren Q und Q' . Neben der inversen DEK braucht man noch die Fouriertransformierte der Ionendichte $\rho_{ion}(r)$, die wegen der Punktladung am Kern für große Q gegen die Kernladungszahl Z strebt. VZ ist das Zellenvolumen der Wigner-Seitz-Zelle.

Wir erwähnten bereits in Kapitel 2, daß wir als Näherung für die DEK die RPA-DEK nehmen würden. Die inverse mikroskopische RPA-DEK ist durch folgende Gleichungen gegeben:

$$\begin{aligned}
 (4.3) \quad a) \quad & \chi_{RPA}(q+Q, q+Q') = \delta_{Q,Q'} - \frac{4\pi e^2}{V_Z} \frac{P_{RPA}(q+Q, q+Q')}{|q+Q| |q+Q'|} \\
 b) \quad & P_{RPA} = \frac{2}{N} \sum_{\substack{n'n \\ k}} \langle n'k+q | e^{i(q+Q)r} | nk \rangle \frac{* [n'k+q - nk]}{E_{n'k+q} - E_{nk}} \langle n'k+q | e^{i(q+Q')r} | nk \rangle \\
 c) \quad & \sum_{Q'} \chi_{RPA}(q+Q, q+Q') \chi_{RPA}^{-1}(q+Q', q+Q'') = \delta_{Q,Q''}
 \end{aligned}$$

Zur Berechnung der mikroskopischen Polarisation in RPA aus (4.3b) sind die Matricelemente $\langle n'k+q | e^{i(q+Q)r} | nk \rangle$ sowie die Energien $E_{n'k+q}$ und E_{nk} für ein genügend dichtes Netz von k -Punkten erforderlich. Sowohl die Matricelemente als auch die Energien wurden mit dem in Kapitel 3 beschriebenen k - p -Verfahren interpoliert.

Eine Möglichkeit, die durch (4.3c) definierte inverse mikroskopische DEK zu bestimmen, wäre die DEK $\chi(q+Q, q+Q')$ als Matrix mit den Indizes l und l' , die die Gittervektoren abzählen, aufzufassen und eine endliche Matrixinversion durchzuführen. Dieses Vorgehen ist jedoch nur unter zwei

Voraussetzungen sinnvoll:

1. Es muß genügen, die inverse DEK $\kappa^{-1}(q, Q, q, Q')$ nur für wenige Nachbarn Q und Q' zu kennen, da bei den derzeit zur Verfügung stehenden Großrechnern¹ eine Berechnung der DEK $\kappa(q, Q, q, Q')$ mit realistischen Wellenfunktionen für nicht wesentlich mehr als 200 Q bzw Q' möglich ist. Es ist dabei zu beachten, daß die Berechnung der Matrixelemente die Hauptzeit beansprucht. Die Zahl der Matrixelemente steigt linear mit dem Rang der DEK-Matrix an. Für die Berechnung aller Matrixelemente mit q in Δ -Richtung für eine DEK vom Rang 87 benötigten wir bereits zehn Stunden Rechenzeit am TR 440.
2. Die inverse DEK darf sich für diese wenigen Nachbarn in Q und Q' nicht oder nur wenig ändern, wenn man den Rang der zu invertierenden DEK-Matrix $\kappa_{\text{eff}}(q)$ vergrößert, d.h. die Bestimmung von $\kappa^{-1}(q, Q, q, Q')$ für kleine Q und Q' muß 'endgültig' sein.

Wir werden sehen, daß die erste Voraussetzung bei einer direkten Auswertung der Gleichungen (4.1) und (4.3) nicht gegeben ist. Im Gegensatz zu Roth-Seefrid (19), der diesen direkten Weg über (4.1) und (4.3) wählte und keine Konvergenzprobleme bezüglich der Q, Q' - Summen in (4.1e) festzustellen glaubte, ergaben unsere Untersuchungen, daß die Doppelsumme über mehr als jeweils tausend Q und Q' durchgeführt werden müßte, um in den Konvergenzbereich zu kommen. Summation über wenige kubische Nachbarn in Q, Q' führt dagegen zu völlig falschen Ergebnissen. Deshalb werden auch die von Roth-Seefrid berechneten Quadrate der Phononenfrequenzen negativ.

1 Hierbei ist an Rechner von der Größenordnung des TR 440 am Leibniz-Rechenzentrum gedacht.

Anders verhält es sich mit der zweiten Voraussetzung. Im Anhang 2 zeigen wir, daß es genügt, eine endliche DEK-Matrix zu invertieren, um die inverse DEK für kleine Q und Q' zu bestimmen. Die numerischen Ergebnisse von Roth-Seefrid und unsere numerischen Untersuchungen, die in Kapitel 5 diskutiert werden, bestätigen dies. Es genügt z.B., eine DEK vom Rang 50 zu invertieren, um die inverse DEK vom Rang 20 auf 1 bis 2% genau zu erhalten.

Im Gegensatz zu den Alkalimetallen dürfte bei den Übergangsmetallen auch die zweite Voraussetzung nicht erfüllt sein. Während auch dort die s- und p-artigen Leitungselektronen Ebenen-Wellen-Charakter haben und somit z.B. auch mit unsrer neuen Methode zur Berechnung der Phononenfrequenzen behandelt werden können, müssen die stärker lokalisierten d-Elektronen getrennt betrachtet werden. Hanke (39,40) löste das Problem der d-Elektronen in der Tight-Binding-Näherung mit Hilfe der Wannierinversion¹. Die s- und p-artigen Leitungselektronen behandelte Hanke jedoch mit der üblichen Pseudopotentialmethode, so daß die berechneten Phononenfrequenzen mit Parametern an das Experiment angepaßt werden können.

Aus welchen Gründen scheitert nun eine direkte Auswertung der Gleichungen (4.1) und (4.3)?

Die physikalischen Gründe sind einleuchtend. Das Potential der Ionen besteht aus dem Anteil der punktförmigen Kernladung und dem Beitrag der stark lokalisierten Rumpfelektronen. Dieses Potential mit der $1/r$ -Singularität und der langreichweitigen Wirkung wird durch die Leitungselektronen abgeschirmt. Zur Beschreibung der Abschirmung eines räumlich

1 Zur Definition von realistischen Wannierfunktionen für das Übergangsmetall Kupfer siehe z.B. (38)

so stark veränderlichen Potentials benötigt man jedoch sehr viele angeregte Elektronenzustände. Außerdem wird man bei der Darstellung im Fourierraum sehr viele ebene Wellen brauchen. Die Summen über die rez. Gittervektoren und die Bänder in (4.1) bzw (4.3) konvergieren daher nur langsam. Während Roth-Seefrid die negativen Frequenzquadrate allein auf die geringe Zahl der Bänder zurückführte - er konnte nur vier Leitungsbänder berücksichtigen - , ergaben unsere Untersuchungen, daß die nicht auskonvergierten Summen über die rez. Gittervektoren der Hauptgrund für die schlechten Ergebnisse sind.

In Abschnitt 4.2 untersuchen wir das Matrixelement des Gradienten des Ionenpotentials $V_{\text{ion}}(r)$. Die Berechnung über die $e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}$ -Matrixelemente und die Fouriertransformierte des Ionenpotentials $V_{\text{ion}}(p)$ wird verglichen mit der direkten Auswertung des Matrixelementes nach einer Art Ewaldverfahren. In 4.3 nehmen wir kritisch zu den Ergebnissen und Schlüssen von Roth-Seefrid Stellung. Das neue Verfahren zur Berechnung der Phononenfrequenzen von einfachen Metallen wird dann in Abschnitt 4.4 abgeleitet. Besonders erwähnt sei noch, daß wir in 4.4.3 ein Kriterium für die Qualität der Wellenfunktionen angeben und numerisch auf Lithium anwenden.

4.2 BERÜCKSICHTIGUNG DER $1/R$ - SINGULARITÄTEN DES IONEN- POTENTIALS AN DEN GITTERORTEN MATRIXELEMENTE DES GRADIENTEN DES IONENPOTENTIALS

Ausgangspunkt der Überlegungen sind die Gleichungen (4.1) und (4.3) für die Phononenfrequenzen. Das eigentliche Problem besteht in der Berechnung des elektronischen Beitrages

zur dynamischen Matrix:

$$(4.4) \quad D_{\alpha\beta}^{(E)}(q) = F_{\alpha\beta}^{(E)}(q) - F_{\alpha\beta}^{(E)}(0)$$

Die F-Matrix ist durch (4.1e) gegeben, wobei für $q = 0$ die Summe über die rez. Gittervektoren aus Gründen der Ladungsneutralität nur über von null verschiedene Q, Q' zu erstrecken ist. Wir definieren zunächst eine Hilfsgröße, die in unserem Formalismus eine zentrale Bedeutung hat:

$$(4.5) \quad f_{\beta}(q+Q) := \sum_{Q'} \left\{ \kappa^{-1}(q+Q, q+Q') - \delta_{Q, Q'} \right\} \sin(q+Q') \frac{(q+Q')_{\beta}}{|q+Q'|}$$

Für $q = 0$ wird wiederum nur über von null verschiedene rez. Gittervektoren Q' summiert. Die F-Matrix ist dann mit (4.1e) gegeben durch:

$$(4.6) \quad F_{\alpha\beta}^{(E)}(q) = \frac{4\pi e^2}{V_Z} \sum_Q \frac{(q+Q)_{\alpha}}{|q+Q|} \sin(q+Q) f_{\beta}(q+Q)$$

Für $q = 0$ gilt für die Hilfsgröße $f_{\beta}(q+Q)$ aus (4.5) eine wichtige Summenregel der Gitterdynamik (siehe z.B. (41, 19, 21)).

$$(4.7) \quad f_{\beta}(Q) = \frac{Q_{\beta}}{Q} \sin(Q) \quad \text{für } Q \neq 0$$

Diese Summenregel hat eine anschauliche physikalische Bedeutung. Verschiebt man nämlich das gesamte Gitter um einen infinitesimalen Vektor $\delta \underline{s}$, so muß die neue Elektronenverteilung dieselbe sein, wie wenn man den Beobachtungspunkt um $-\delta \underline{s}$ verlagert. Hieraus kann man sofort die Summenregel

(4.7) ableiten (41,19).

Die Fouriertransformierte der Elektronendichte $\rho_{el}(\underline{Q})$ erhält man aus den Wellenfunktionen des besetzten Leitungsbandes gemäß:

$$(4.8) \quad \rho_{el}(\underline{Q}) = -\frac{2}{N} \sum_{\underline{k}}^{\text{bes.}} \langle \underline{k} | e^{i \underline{Q} \cdot \underline{r}} | \underline{k} \rangle$$

Der Faktor $-2/N$ bewirkt, daß $\rho_{el}(\underline{Q}) = \int_{\text{wsz}} \rho_{el}(\underline{r}) d\underline{r} = -1$ gilt.

Für die ersten kubischen Schalen ist $\rho_{el}(\underline{Q})$ in Tabelle 8 angegeben.

Die Summenregel (4.7) erlaubt eine Aussage über das asymptotische Verhalten von $f_{\beta}(\underline{q}+\underline{Q})$ für $\underline{q} = 0$ und große $\underline{Q}$. Man kann zeigen, daß sich $\rho_{el}(\underline{Q})$ für große $\underline{Q}$ auf Grund der im ganzen Raum einmal stetig differenzierbaren Wellenfunktionen wie $1/Q^4$ verhält (vergleiche (19)). Dasselbe Verhalten zeigt somit wegen der Summenregel $f_{\beta}(\underline{Q})$. Setzt man voraus, daß $f_{\beta}(\underline{q}+\underline{Q})$ keine 'pathologische' $\underline{q}$ -Abhängigkeit hat, so hat damit auch $f_{\beta}(\underline{q}+\underline{Q})$ für $\underline{q} \neq 0$ dieses asymptotische Verhalten¹.

Da $\rho_{ion}(\underline{q}+\underline{Q})$ wegen der Punktladung an den Gitterorten gegen die Kernladungszahl Z , d.h. bei Lithium gegen 3, strebt, kann man das Konvergenzverhalten der $\underline{Q}$ -Summe in (4.6) abschätzen. Man sieht sofort, daß bei einer Summation über $\underline{Q}$ bis zu einem maximalen Betrag Q_m der Restterm in (4.6) von der Größenordnung $1/Q_m$ sein muß (vergleiche hierzu auch (19)). Ganz abgesehen davon, daß das asymptotische Verhalten von f_{β} erst bei großen $\underline{Q}$ einsetzt, ist die Konvergenz von (4.6) somit extrem schlecht. Wir werden später sehen, daß bei einer Sum-

¹ Unter Voraussetzung einer plausiblen Annahme geben wir in Anhang 3 einen Beweis für dieses $1/Q^4$ -Verhalten an.

mation über 15000 rez. Gittervektoren $\underline{Q}$, das entspricht einem maximalen Betrag $Q_m = 18$, der Endwert der Summe in (4.6) erst auf 50% erreicht ist. Durch eine Art Ewald-Verfahren konnten wir jedoch den schlecht konvergenten Teil der $\underline{Q}$ -Summe im Ortsraum aufintegrieren. Wir werden im Abschnitt 4.4.5 sehen, daß dann nur noch eine rasch konvergente Summe im Fourierraum bleibt.

Wenden wir uns nun der Berechnung der in (4.5) definierten Größe $f_\beta(\underline{q}+\underline{Q})$ zu. Dieses f_β erhält man ja, wenn man in Gleichung (4.1e) für die F-Matrix zunächst über $\underline{Q}'$ summiert und $\underline{Q}$ fest läßt. Man könnte nun vermuten, daß eine direkte numerische Auswertung von (4.5) zumindest für die ersten Nachbarn in $\underline{Q}$ sinnvoll ist. Nach Roth-Seefrids Aussagen, der ja diesen Weg einschlug, wäre bereits bei Summation über weniger als 100 $\underline{Q}'$ -Vektoren eine Konvergenz der Summe in (4.5) erreicht. Es läßt sich jedoch sofort zeigen, daß die $\underline{Q}'$ -Summe in (4.5) dasselbe Konvergenzverhalten wie die $\underline{Q}$ -Summe in (4.6) hat, d.h. bei einer Summation bis zum Betrag Q_m hat der Rest noch die Größenordnung $1/Q_m$. Dabei muß man beachten, daß $g_{\text{ion}}(\underline{q}+\underline{Q})$ für große $\underline{Q}$ gegen die Kernladungszahl Z strebt und daß sich die inverse DEK $\chi'(\underline{q}+\underline{Q}, \underline{q}+\underline{Q}')$ bei festem $\underline{Q}$ für große $\underline{Q}'$ auf Grund der stetig differenzierbaren Wellenfunktionen wie $1/Q'^4$ verhält.

Unsere numerischen Untersuchungen, die wir im folgenden Abschnitt diskutieren, bestätigen das extrem schlechte Konvergenzverhalten der Summe in (4.5). Sie stehen damit im Gegensatz zu den Aussagen von Roth-Seefrid. Wir konnten zeigen, daß bei einer Summation über etwa 100 bis 200 $\underline{Q}'$ -Vektoren sogar das Vorzeichen von $f_\beta(\underline{q}+\underline{Q})$ in fast allen Fällen falsch ist und daß erst bei Summation über mehr als tausend $\underline{Q}'$ die richtige Größenordnung erreicht wird.

Zunächst führen wir jedoch eine einfache Umformung der Bestimmungsgleichung von $f_\beta(\underline{q}+\underline{Q})$ durch, die eine Berechnung dieser Größe ohne Konvergenzprobleme wenigstens für die ersten Nachbarn in $\underline{Q}$ erlaubt. Später werden wir sehen, daß die

Phononenfrequenzen, die man über dieses f_{β} erhält, bereits reell sind. Der Fehler gegenüber den experimentellen Werten beträgt jedoch 50 bis 80 Prozent.

Multiplikation von (4.5) mit der DEK $\chi(q+Q, q+Q')$ und Summation über Q' ergibt:

$$(4.9) \quad \sum_{Q'} \chi(q+Q, q+Q') f_{\beta}(q+Q') = - \sum_{Q'} \frac{P(q+Q, q+Q')}{|q+Q|} V_{ion}^{(\beta)}(q+Q')$$

Dabei ist $P(q+Q, q+Q')$ die mikroskopische Polarisation, die in RPA durch (4.3b) gegeben ist. $V_{ion}(q+Q')$ ist die Fourier-transformierte des Potentialgradienten eines Ions:

$$(4.10) \quad V_{ion}^{(\beta)}(p) = - \frac{4\pi e^2}{V_z} \frac{p_{\beta}}{p^2} S_{ion}(p)$$

Setzt man nun die RPA-Polarisation (4.3b) explizit in (4.9) ein, so kann man auf der rechten Seite die Summe über die rez. Gittervektoren Q' zu einem Matrixelement des Gradienten vom Potential $V_{ion}(\underline{r})$ zusammenfassen. Multiplikation mit ergibt dann:

$$(4.11) \quad f_{\beta}(q+Q) = \sum_{Q'} \chi^{-1}(q+Q, q+Q') \Pi_{\beta}(q+Q')$$

mit

$$\Pi_{\beta}(q+Q) = - \frac{2}{N} \sum_{\substack{n' n \\ k}} \frac{\langle n'k+q | e^{i(q+Q')\underline{r}} | n k \rangle_x^*}{|q+Q|} \frac{f_{n'k+q} - f_{nk}}{E_{n'k+q} - E_{nk}} \\ \times \langle n'k+q | -i \nabla_{\beta} V_{ion}(\underline{r}) | n k \rangle$$

Das Blochmatrixelement von $\nabla_{\beta} V_{ion}$ ist dabei gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 (4.12) \quad \langle n'k+q | -i \nabla_{\beta} V_{ion} | nk \rangle &= -i \int d\tau \underbrace{\psi_{n'k+q}^*(\tau)}_{HBL} \nabla_{\beta} V_{ion}(\tau) \psi_{nk}(\tau) \\
 &= \sum_{Q''} \langle n'k+q | e^{i(q+Q'')\tau} | nk \rangle V_{ion}^{(\beta)}(q+Q'')
 \end{aligned}$$

Die Matrixelemente $\langle n'k+q | e^{i(q+Q'')\tau} | nk \rangle$, über die bei der Berechnung von $\nabla_{\beta}(q+Q')$ in (4.11) summiert wird, fallen auf Grund der stetig differenzierbaren Wellenfunktionen für große Q' mit $1/Q'^4$ ab. Dasselbe Verhalten zeigt damit ∇_{β} . Da auch $\chi^{-1}(q+Q, q+Q')$ für große Q' und festes Q wie $1/Q'^4$ asymptotisch gegen null geht, konvergiert die Summe über Q' in (4.11) sehr rasch. Bei Summation bis zum Betrag Q_m ist der Restterm von der Größenordnung $1/Q_m^5$. Die numerischen Untersuchungen, die im folgenden Abschnitt und im Kapitel 5 genauer diskutiert werden, zeigen, daß man nur über die nächsten Nachbarn Q' zu summieren braucht, um $f_{\beta}(q+Q)$ für kleine Q auf wenige Prozent genau zu berechnen.

Voraussetzung ist allerdings, daß die Matrixelemente des Gradienten des Ionenpotentials $\langle n'k+q | -i \nabla_{\beta} V_{ion} | nk \rangle$ nicht über die e^{iQr} -Matrixelemente berechnet werden, sondern daß die Singularität von V_{ion} durch eine direkte Integration im Ortsraum berücksichtigt wird. Der Vergleich der Bestimmungsgleichungen (4.5) und (4.11) für $f_{\beta}(q+Q)$ zeigt, daß die Konvergenzprobleme, die bei der direkten Auswertung von (4.5) auftreten, nun in dem Matrixelement $\langle n'k+q | -i \nabla_{\beta} V_{ion} | nk \rangle$ stecken. Man erhält daher eine gute Abschätzung der Q' -Summe in (4.5), wenn man die Auswertung des Blochmatrixelementes von $\nabla_{\beta} V_{ion}$ über die e^{iQr} -Matrixelemente untersucht.

Im Abschnitt 4.4 beschreiben wir, wie das Matrixelement $\langle n'k+q | -i \nabla_{\beta} V_{ion} | nk \rangle$ mit Hilfe der Schrödingergleichung in verschiedene Anteile zerlegt werden kann, deren Beiträge zu $f_{\beta}(q+Q)$ dann getrennt behandelt werden. Zuvor diskutieren wir jedoch eine Art Ewald-Verfahren, mit dem das Matrix-

element direkt berechnet werden kann. $f_{\beta}(q+Q)$ erhält man hieraus und aus der inversen DEK über Gleichung (4.11).

Berechnung des Matrixelementes $\langle n'k+q | -i \nabla_{\beta} V_{ion} | nk \rangle$
mit einer Art Ewald-Verfahren.

Vom Ionenpotential $V_{ion}(r)$ wird ein sphärisch symmetrisches Potential $V_0(r)$ abgespalten, das die $1/r$ -Singularität von V_{ion} enthält und bis zum Radius r_0 der in der WSZ einbeschriebenen Kugel auf null abfällt.

$$(4.13) \quad V_{ion}(r) = V_0(r) + [V_{ion}(r) - V_0(r)]$$

Das Matrixelement von $\nabla_{\beta} V_{ion}$ wird dann:

$$(4.14) \quad \langle n'k+q | -i \nabla_{\beta} V_{ion} | nk \rangle = \int_0^{r_0} d\tau \psi_{n'k+q}^*(\tau) [-i \nabla_{\beta} V_0(\tau)] \psi_{nk}(\tau) \\ + \sum_Q \langle n'k+q | e^{i(q+Q)\tau} | nk \rangle [V_{ion}^{(p)}(q+Q) - V_0^{(p)}(q+Q)]$$

Das Integral in (4.14) über die Kugel vom Radius r_0 kann man 'straight forward' unter Benutzung des analytischen Ansatzes für die Wellenfunktionen berechnen. Wir wählten jedoch einen Weg, bei dem man die Rechenzeit auf etwa 1/5 senken, und bei dem man außerdem die existierenden Programme für die Fouriertransformierte der Wellenfunktionen verwenden kann. Der Nablaoperator ∇_{β} wird auf die Wellenfunktionen $\psi_{n'k+q}^*$ und ψ_{nk} abgewälzt, wobei das auftretende Oberflächenintegral wegen $V_0(r_0) = 0$ verschwindet. Entwickelt man dann noch $V_0(r)\psi_{nk}(\tau)$ und $V_0(r)\psi_{n'k+q}^*(\tau)$ nach ebenen Wellen, so läßt sich das Integral in (4.14) genau analog

den Impulsmatrixelementen $\langle n'k | -i\nabla_k | nk \rangle$ als einfache Summe über rez. Gittervektoren schreiben (vergleiche (3.6b)). Die Summe über die e^{iQr} -Matrixelemente im zweiten Term von (4.14) konvergiert rasch, da V_0 und V_{ion} dieselbe $1/r$ -Singularität haben und damit $V_0(\underline{q}+\underline{Q})$ sich für große $\underline{Q}$ asymptotisch wie $V_{ion}(\underline{q}+\underline{Q})$ verhält. $V_0(r)$ berechneten wir aus dem Kristallpotential, das von Bohn (15) bei seinen Bandstrukturrechnungen verwendet wurde, durch Multiplikation mit dem Faktor $\exp\left[0.2\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{(r-r_0)^2}\right)\right]$. Dieser Faktor ist für kleine r eins und für $r = r_0$ null, so daß die Singularität des Kristallpotentials erhalten bleibt und $V_0(r)$ bei r_0 stetig differenzierbar gegen null strebt. In Tab. 7 ist $V_0(r)$ für 81 äquidistante Stützstellen zwischen 0 und r_0 angegeben. Die Fouriertransformierte $V_0(\underline{q}+\underline{Q})$ ist bei dieser Wahl des Potentials V_0 bereits nach wenigen Nachbarn in $\underline{Q}$ auf drei Stellen genau identisch mit $V_{ion}(\underline{q}+\underline{Q})$. Es genügt daher, bei der Summe über die e^{iQr} -Matrixelemente in (4.14) über die ersten Nachbarn zu summieren.

Tab. 6 zeigt typische Beispiele für die Berechnung des Matrixelementes von $V_\beta V_{ion}$ gemäß (4.14) und die Konvergenz der Auswertung über die e^{iQr} -Matrixelemente nach (4.12). Wir berechneten dabei für spezielle $\underline{k}$ -Punkte und Bandkombinationen die e^{iQr} -Matrixelemente für über 1100 $\underline{Q}$ -Vektoren, um genaue Aussagen über das Konvergenzverhalten machen zu können. Die Ergebnisse waren sehr überraschend.

Für Bandübergänge vom besetzten Leitungsband in die höheren unbesetzten Bänder, auf die es allein bei der Elektron-Phonon-Wechselwirkung ankommt, ist die Berechnung von $\langle n'k+q | -i\nabla_k V_{ion} | nk \rangle$ über die e^{iQr} -Matrixelemente nach (4.12) sehr ungünstig. Bei Summation über 100 bis 200 rez. Gittervektoren $\underline{Q}$ hat die Summe über die e^{iQr} -Matrixelemente in fast allen Fällen sogar das falsche Vorzeichen. Bei Summation über 1130 $\underline{Q}$ -Vektoren ist zwar das Vorzeichen meist richtig, der Fehler liegt zum großen Teil aber immer noch über 50 Prozent.

Tab. 6 Die Matrixelemente $\langle n' b + q | -i \nabla_{\mu} V_{ion} | n k \rangle$

Vergleich der direkten Berechnung mit der Auswertung über die e^{iQr} -Matrixelemente.

- a: direkte Berechnung nach (4.14);
 b: Berechnung über die e^{iQr} -Matrixelemente nach (4.12);
 Summation über qlmax rez. Gittervektoren $\underline{Q}$;
 qlmax = 87 entspricht Summation bis Betrag 3.4;
 qlmax = 1130 " " " " 8 ;
 n = 1: Rumpfband; n = 2: Valenzband; $\underline{k}$ und $\underline{q}$ in $[\frac{2\pi}{a_0}]$;

n' n			a	b			
β				qlmax=87	174	261	1130
$\underline{k} = 0$			$\underline{q} = 0$				
1	3	3	2.242	0.703	0.996	1.162	1.774
2	3	3	-0.210	0.158	0.084	0.045	-0.103
3	7	1	0.167	0.184	0.172	0.171	-----
4	9	1	-0.086	-0.091	-0.088	-0.088	-----
4	10	1	-0.150	-0.158	-0.153	-0.152	-----
$\underline{k} = 0$			$\underline{q} = 0 \ 0 \ 0 \ 0.5$				
1	2	3	-0.171	0.132	0.154	0.154	0.098
1	3	3	2.267	0.732	1.025	1.190	1.807
1	7	1	-0.011	-0.017	-0.010	-0.008	-----
2	1	3	0.693	0.111	0.164	0.203	0.389
2	2	3	0.241	0.383	0.371	0.362	0.319
2	3	3	0.207	-0.081	-0.021	0.009	0.128
2	4	1	0.132	-0.156	-0.092	-0.056	0.054
2	7	1	-0.121	-0.125	-0.121	-0.119	-----
2	9	3	-0.100	-0.103	-0.100	-0.099	-----
3	2	1	0.052	-0.169	-0.122	-0.094	-0.008
6	2	3	0.068	-0.051	-0.002	0.020	-----
7	2	1	0.195	-0.070	-0.015	0.018	-----
9	2	3	-0.205	0.062	0.012	-0.015	-----
3	3	1	0.062	0.077	0.063	0.060	0.054
3	9	1	-0.056	-0.059	-0.058	-0.057	-----
4	8	3	0.324	0.341	0.336	0.333	-----
5	4	1	-0.135	-0.141	-0.136	-0.135	-0.134
6	4	1	0.220	-0.202	-0.119	-0.067	-----
7	7	3	0.060	0.071	0.076	0.061	-----

Tab. 7 Das Potential $V_0(r)$ in 81 äquidistanten Stützstellen zwischen 0 und r_0 .

r	r $V_0(r)$	r	r $V_0(r)$
0.000000	-6.00000000		
0.035819	-5.56926301	1.468593	-1.02090610
0.071639	-5.14805417	1.504413	-0.99442867
0.107458	-4.74589233	1.540232	-0.96799857
0.143277	-4.37051575	1.576051	-0.94159259
0.179097	-4.02578016	1.611871	-0.91518750
0.214916	-3.71495856	1.647690	-0.88876104
0.250735	-3.43880929	1.683509	-0.86229242
0.286555	-3.19496207	1.719329	-0.83576098
0.322374	-2.98079049	1.755148	-0.80914605
0.358193	-2.79284783	1.790968	-0.78242697
0.394013	-2.62709558	1.826787	-0.75558308
0.429832	-2.47966475	1.862606	-0.72859371
0.465652	-3.34790210	1.898426	-0.70143821
0.501471	-2.22965107	1.934245	-0.67407390
0.537290	-2.12303176	1.970064	-0.64635772
0.573110	-2.02713769	2.005884	-0.61811792
0.608929	-1.94127697	2.041703	-0.58918281
0.644748	-1.86469108	2.077522	-0.55938064
0.680568	-1.79649185	2.113342	-0.52853971
0.716387	-1.73577057	2.149161	-0.49648828
0.752206	-1.68145918	2.184980	-0.46305464
0.788026	-1.63231157	2.220800	-0.42808114
0.823845	-1.58709728	2.256619	-0.39163760
0.859664	-1.54487762	2.292438	-0.35397810
0.895484	-1.50490263	2.328258	-0.31536201
0.931303	-1.46651765	2.364077	-0.27604869
0.967122	-1.42960785	2.399896	-0.23629752
1.002942	-1.39425437	2.435716	-0.19636787
1.038761	-1.36048495	2.471535	-0.15651909
1.074581	-1.32815915	2.507355	-0.11701531
1.110400	-1.29710370	2.543174	-0.07906035
1.146219	-1.26714531	2.578993	-0.04592371
1.182039	-1.23811074	2.614813	-0.02110457
1.217858	-1.20982669	2.650632	-0.00648354
1.253677	-1.18211991	2.686451	-0.00097220
1.289497	-1.15481712	2.722271	-0.00005906
1.325316	-1.12775388	2.758090	-0.00002192
1.361135	-1.10085477	2.793909	-0.00000684
1.396955	-1.07409593	2.829729	-0.00000561
1.432774	-1.04745411	2.865548	-0.00000000

Nach Gleichung (4.11) hängt die Größe $f_{\beta}(\underline{q}+\underline{Q})$ praktisch linear von den Matrixelementen $\langle n'k+q | -iV_{\beta}V_{ion} | nk \rangle$ ab. Wenn also die meisten dieser Matrixelemente das falsche Vorzeichen haben, so wird dies auch für $f_{\beta}(\underline{q}+\underline{Q})$ der Fall sein. Berechnet man nun die Matrixelemente von $V_{\beta}V_{ion}$ über die e^{iQr} -Matrixelemente, so ist (4.11) identisch mit (4.5). Daraus müssen wir schließen, daß man bei der Auswertung von (4.5) für $f_{\beta}(\underline{q}+\underline{Q})$ über mehr als tausend rez. Gittervektoren summieren muß, damit man ein Ergebnis in der richtigen Größenordnung erhält. Summiert man dagegen in (4.5) nur über 100 bis 200 $\underline{Q}'$ -Vektoren, so kann sogar das Vorzeichen von $f_{\beta}(\underline{q}+\underline{Q})$ verkehrt sein.

Im folgenden Abschnitt 4.3 werden wir diese Aussage durch numerische Ergebnisse für f_{β} belegen. Dabei können wir von der Summenregel (4.7) Gebrauch machen und aus der Elektronendichte $\varrho_{\alpha}(\underline{Q})$ den exakten Wert von $f_{\beta}(\underline{q}+\underline{Q})$ für $\underline{q} = 0$ bestimmen.

4.3 KRITISCHE BEMERKUNGEN ZUR ARBEIT VON ROTH-SEEFRIED NUMERISCHE ERGEBNISSE ZUR SUMMENREGEL

Roth-Seefrid konnte aus numerischen Gründen nicht mehr als vier Leitungsbänder berücksichtigen. Die negativen Frequenzquadrate, die seine Rechnungen ergaben, erklärte er durch die fehlenden höheren Bänder, insbesondere bis zum 12. Band. Bei den Summen über die rez. Gittervektoren $\underline{Q}$ und $\underline{Q}'$, wie sie bei der Auswertung von (4.1) und (4.3) auftreten, ging er von genügend rascher Konvergenz aus. Seine diesbezüglichen Aussagen stützen sich dabei auf allgemeine Betrachtungen, da es aus rechentechnischen Gründen nicht möglich ist, über wesentlich mehr als 100 bis 200 Vektoren $\underline{Q}$, $\underline{Q}'$ zu summieren. Die Rechenzeit zur Berechnung der RPA-

DEK, die quadratisch mit dem Rang der Matrix anwächst, wird zu groß. Bei einem Rang von 100 bis 200 erreicht man etwa die Grenzen der Rechenkapazität des TR 440 am Leibniz-Rechen-Zentrum München bei den dem Benutzer auferlegten Beschränkungen.

Unsere Untersuchungen der Summen über die rez. Gittervektoren in (4.1e) widersprechen den Aussagen von Roth-Seefrid. Wir fanden, daß die höheren Bänder zwar wichtig sind, aber nicht die negativen Frequenzquadrate erklären können. Vielmehr sind die schlechten Ergebnisse bei direkter Auswertung von (4.1) und (4.3) in erster Linie auf die extrem schwache Konvergenz der Q, Q' - Summen zurückzuführen.

Wie bereits erwähnt, gilt für die Größe $f_p(q+Q)$ für $q = 0$ eine wichtige Summenregel, die man als Test für das Berechnungsverfahren von f_p heranziehen kann. Nach (4.7) gilt:

$$f_p(Q) = \frac{Q_p}{Q} S_Q(Q)$$

Die Fouriertransformierte der Elektronendichte $S_Q(Q)$ kann man gemäß (4.8) aus den Matrixelementen $\langle L_k | e^{iQr} | L_k \rangle$ mit den Blochwellenfunktionen $|L_k\rangle$ des besetzten Leitungsbandes berechnen. Für die ersten kubischen Schalen sind die Ergebnisse in Tab. 8.1 angegeben. Mit (4.7) erhält man hieraus den exakten Wert für $f_p(Q)$, den man dann mit den Ergebnissen aus (4.5) und (4.11) für $f_p(Q)$ vergleichen kann.

Analog dem Vorgehen von Roth-Seefrid berechneten wir $f_p(Q)$ für den Vierbandkomplex über die inverse DEK $\chi^{-1}(q+Q, q+Q')$ und die Ionendichte $S_{\text{ion}}(q+Q')$ direkt nach Gleichung (4.5). Wir berücksichtigten dabei eine DEK-Matrix vom maximalen Rang 87, d.h. die Q' -Summe in (4.5) konnte über maximal 87 Vektoren erstreckt werden. Über die Rechnungen von Roth-Seefrid hinausgehend, führten wir dieselben Untersuchungen jedoch auch mit 7, 11 und 15 Leitungsbändern durch.

Die Werte von Roth-Seefrid für den Vierbandkomplex wurden über eine DEK vom Rang 177 bestimmt. Die Untersuchungen der Abhängigkeit von $f_{\beta}(Q)$ vom Rang der DEK-Matrix - siehe Tab. 8.2 - bestätigen, daß die Abweichungen unseres Ergebnisses für den Vierbandkomplex auf den niedrigeren Rang der DEK zurückzuführen sind.

Entsprechend den Untersuchungen des Matricelementes $\langle n' | \mathbf{q} | -i \nabla_{\beta} V_{ion} | n \rangle$ ergibt sich also auch bei der Summenregel das falsche Vorzeichen, wenn man $f_{\beta}(Q)$ über Gleichung (4.5) berechnet. Tab. 8.1 zeigt, daß der Wert von f_{β} sich sogar noch weiter vom richtigen Ergebnis entfernt, wenn man bei festem Rang der DEK-Matrix 7, 11 und 15 Leitungsbänder berücksichtigt.

Nach der Umformung von (4.5) erhielten wir die Bestimmungsgleichung (4.11) für $f_{\beta}(\underline{q} + \underline{Q})$. Das Matricelement des Gradienten des Ionenpotentials berechneten wir nun nach dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahren. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 8.1 angegeben. Sie zeigen das erwartete Verhalten:

- Die Q' -Summe in (4.11) konvergiert rasch. Dies wird vor allem deutlich durch Tab. 8.2, die die Abhängigkeit von $f_{\beta}(Q)$ vom Rang der DEK-Matrix zeigt.
- Die Ergebnisse für $f_{\beta}(Q)$ sind bereits für vier Leitungsbänder befriedigend, falls Q klein ist. Dabei ist natürlich zu beachten, daß man zur Berechnung dieser Größe für höhere Nachbarn in Q auch über (4.11) wesentlich mehr Bänder benötigen würde. Als grobe Regel kann man sagen, daß man in etwa so viele Bänder braucht, wie die Nummer des Q -Vektors ist (vergleiche (19)).

In Kapitel 5 werden wir sehen, daß das $f_{\beta}(\underline{q} + \underline{Q})$, das man über (4.11) aus den Matricelementen von $\nabla_{\beta} V_{ion}(\underline{r})$ und der inversen DEK erhält, bereits zu reellen Phononenfrequenzen führt.

Die Fehler gegenüber den experimentellen Werten liegen jedoch zwischen 50 und 80 Prozent. Bei dem Auswerteverfahren über Gleichung (4.5), das Roth-Seeffrid benutzte, bleiben die Frequenzquadrate auch bei Berücksichtigung von 7, 11 und 15 Bändern negativ, wenn man den Rang der DEK-Matrix fest läßt.

Tab. 8 Numerische Ergebnisse zur Summenregel

8.1: $S_a(Q)$: Berechnung über (4.8);

R-S : Ergebnisse von Roth-Seeffrid für den Vierbandkomplex mit einer DEK vom Rang 177;

a : Analog dem Vorgehen von Roth-Seeffrid, d.h. f_p wird über (4.5) berechnet; der Rang der DEK ist 87; tabelliert wird $\sum_p Q_p/Q \cdot f_p(Q)$;

b : wie bei a, nur Berechnung über (4.11);

Q	S _a (Q)	R - S	Bänder:			
			a b	4	7	11
0 0 0	-1.00000	-1.00000	-1.00000 -1.00000	-1.00000 -1.00000	-1.00000 -1.00000	-1.00000 -1.00000
1 1 0	0.04255	-0.02079	-0.03246 0.03632	-0.05568 0.04614	-0.06662 0.04795	-0.07185 0.04460
2 0 0	0.01120	0.00158	0.00274 -0.00280	0.00379 -0.00053	0.00299 0.01200	0.00026 0.01802
2 1 1	-0.00342	0.00157	0.00199 -0.00223	0.00317 -0.00307	0.00366 -0.00331	0.00408 -0.00175
2 2 0	-0.00950	0.00120	0.00151 -0.00171	0.00246 -0.00245	0.00290 -0.00325	0.00324 -0.00382
3 1 0	-0.01193	0.00091	0.00136 -0.00154	0.00216 -0.00206	0.00245 -0.00249	0.00256 -0.00311
2 2 2	-0.01237	0.00068	0.00100 -0.00066	0.00162 -0.00161	0.00189 -0.00212	0.00204 -0.00255

8.2: Abhängigkeit vom Rang der DEK-Matrix

Der Rang der DEK-Matrix ist qlm, d.h. es wird in (4.5) bzw (4.11) über qlm $\underline{Q}$ '-Vektoren summiert; a und b: siehe 8.1;

qlm = 87 entspricht Summation bis $\underline{Q}' = \begin{pmatrix} 222 \\ 310 \\ 220 \\ 211 \\ 200 \\ 110 \end{pmatrix} \frac{2\pi}{a}$
 qlm = 79 " " " " = $\begin{pmatrix} 310 \\ 220 \end{pmatrix}$ "
 qlm = 55 " " " " = $\begin{pmatrix} 220 \end{pmatrix}$ "
 qlm = 43 " " " " = $\begin{pmatrix} 211 \end{pmatrix}$ "
 qlm = 19 " " " " = $\begin{pmatrix} 200 \end{pmatrix}$ "
 qlm = 13 " " " " = $\begin{pmatrix} 110 \end{pmatrix}$ "

Bei den ersten vier $\underline{Q}$ -Vektoren werden 11 Bänder, bei dem letzten 4 Bänder berücksichtigt;

$\underline{Q}$	a b	qlm: 87	79	55	43	19	13
1 1 0	-0.06662 0.04795	-0.07027 0.04793	-0.08202 0.04787	-0.08834 0.04785	-0.10320 0.04785	-0.10913 0.04785	
2 0 0	0.00299 0.01200	0.00269 0.01199	0.00268 0.01199	0.00200 0.01199	0.00089 0.01199	----- -----	
2 1 1	0.00366 -0.00331	0.00385 -0.00331	0.00454 -0.00330	0.00493 -0.00330	----- -----	----- -----	
2 2 0	0.00290 -0.00325	0.00307 -0.00325	0.00364 -0.00324	----- -----	----- -----	----- -----	
1 1 0	-0.03246 0.03632	-0.03438 0.03631	-0.04148 0.03628	-0.04516 0.03627	-0.05399 0.03626	-0.05685 0.03629	

Es sei noch bemerkt, daß die Bandstrukturrechnungen von Bohn (15) nur etwa bis zum 15. Band vollständig vorliegen. Ab diesem Band fehlen für einzelne Darstellungen die höheren Zustände. Aus diesem Grund liefert das k-p-Verfahren nur etwa bis zum 11. Band zuverlässige interpolierte Werte für Energien und Wellenfunktionen. Die Ergebnisse für 15 Bänder in Tab. 8.1 sind daher wesentlich ungenauer als die für 4, 7 und 11 angeregte Zustände.

4.4 DER BEITRAG DER HÖHEREN BÄNDER ZUR DYNAMISCHEN MATRIX

4.4.1 UMFORMUNG DES MATRIXELEMENTES VON $\nabla_{\mathbf{p}} V_{\text{ion}}$ MIT HILFE DER SCHRÖDINGERGELEICHUNG

Das Matrixelement von $\nabla_{\mathbf{p}} V_{\text{ion}}(\underline{r})$ wird ähnlich wie in Abschnitt 4.2 in zwei Teile zerlegt:

$$(4.15) \quad \langle n' \mathbf{k} + \mathbf{q} | -i \nabla_{\mathbf{p}} V_{\text{ion}} | n \mathbf{k} \rangle = \langle n' \mathbf{k} + \mathbf{q} | -i g(\underline{r}) \nabla_{\mathbf{p}} W_{\text{ion}} | n \mathbf{k} \rangle + \langle n' \mathbf{k} + \mathbf{q} | -i (\nabla_{\mathbf{p}} V_{\text{ion}} - g(\underline{r}) \nabla_{\mathbf{p}} W_{\text{ion}}) | n \mathbf{k} \rangle$$

Während $V_{\text{ion}}(\underline{r})$ das Potential eines Ions am Ort $\underline{r} = 0$ war, bezeichnen wir mit $W_{\text{ion}}(\underline{r})$ das gitterperiodische Potential aller Ionen des Kristalls.

$$(4.16) \quad W_{\text{ion}}(\underline{r}) = \sum_{\mathbf{R}} V_{\text{ion}}(\underline{r} - \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{K}} V_{\text{ion}}(\mathbf{K}) e^{i \mathbf{K} \cdot \underline{r}}$$

Dabei ist zu beachten, daß trivialerweise $V_{\text{ion}}(\underline{\mathbf{K}}) = W_{\text{ion}}(\underline{\mathbf{K}})$ für die rez. Gittervektoren $\underline{\mathbf{K}}$ gilt.

Die Funktion $g(\underline{r})$ in (4.15) werden wir im folgenden Abschnitt 4.4.2 so bestimmen, daß die Differenz der Potentialgradienten

$$(4.17) \quad \nabla_{\mathbf{p}} V_{\text{ion}}(\underline{r}) - g(\underline{r}) \nabla_{\mathbf{p}} W_{\text{ion}}(\underline{r})$$

eine glatte Funktion ist, d.h. die $1/r^2$ -Singularität von $\nabla_{\beta} V_{ion}$ muß sich gegen eine entsprechende in $g(\underline{r})$ $\nabla_{\beta} W_{ion}$ wegheben. Die Eindeutigkeit der g -Funktion werden wir durch weitere Forderungen erzwingen. Da bei unsrer Wahl von $g(\underline{r})$ die Differenz in (4.17) keine Singularität mehr enthält, verschwinden die Fourierkoeffizienten sehr rasch. Man kann daher den zweiten Term in (4.15) als Summe über die $e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}$ -Matrixelemente berechnen:

$$(4.18) \quad \langle n' | \mathbf{b} + \mathbf{q} | -i (\nabla_{\beta} V_{ion} - g(\underline{r}) \nabla_{\beta} W_{ion}) | n \rangle$$

$$= \sum_{\underline{Q}} \langle n' | \mathbf{b} + \mathbf{q} | e^{i(\mathbf{q}+\underline{Q})\cdot\mathbf{r}} | n \rangle \left[(\mathbf{q}+\underline{Q})_{\beta} V_{ion}(\mathbf{q}+\underline{Q}) - \sum_{\underline{Q}'} g(\mathbf{q}+\underline{Q}') (\underline{Q}-\underline{Q}')_{\beta} W_{ion}(\underline{Q}-\underline{Q}') \right]$$

$g(\underline{q}+\underline{Q}')$ ist der Fourierkoeffizient der g -Funktion.

$$(4.19) \quad g(\underline{r}) = \sum_{\underline{P}} g(\underline{P}) e^{i\underline{P}\cdot\mathbf{r}}$$

Die Differenz der Fourierkoeffizienten der Potentialgradienten aus (4.18) kürzen wir mit $R_{\beta}(\underline{q}+\underline{Q})$ ab.

$$(4.20) \quad R_{\beta}(\underline{q}+\underline{Q}) := (\mathbf{q}+\underline{Q})_{\beta} V_{ion}(\mathbf{q}+\underline{Q}) - \sum_{\underline{Q}'} g(\mathbf{q}+\underline{Q}') (\underline{Q}-\underline{Q}')_{\beta} V_{ion}(\underline{Q}-\underline{Q}')$$

Auf Grund der Punktladungen an den Gitterorten strebt $(\underline{q}+\underline{Q})_{\beta} V_{ion}(\underline{q}+\underline{Q})$ für große $\underline{Q}$ asymptotisch wie $1/Q$ gegen null. Wir werden sehen, daß mit der in 4.4.2 gewählten g -Funktion die Größe $R_{\beta}(\underline{q}+\underline{Q})$ aus (4.20) wie $1/Q^3$ gegen null geht. Zusammen mit dem $1/Q^4$ -Verhalten der $e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}$ -Matrixelemente erhält man dann eine sehr schnelle Konvergenz der $\underline{Q}$ -Summe in (4.18).

An die g -Funktion stellen wir noch zwei zusätzliche Forderungen:

1. Eine wesentliche Forderung ergibt sich aus rechentechnischen Gründen. Bei unserer endgültigen Darstellung der Gitterdynamik treten nämlich Matricelemente der Form $\langle n'k+q | g(\tau) \hat{O} | nk \rangle$ auf, wobei $\hat{O}$ z.B. der Impulsoperator p_x oder das Produkt von zwei Impulsoperatoren sein kann. Diese Matricelemente lassen sich numerisch nur dann in einigermaßen begrenzten Rechenzeiten berechnen, wenn $g(\underline{r})$ eine rasch abbrechende Fourierentwicklung $g(\underline{p})$ hat. Wir fordern daher von $g(\underline{p})$, daß es nur bis zu den nächsten Nachbarn in $\underline{Q}$ von null verschieden ist.
2. $g(\underline{r})$ soll bis zu den Grenzen des Makroblockes verschwinden, damit bei den nachfolgenden Umformungen keine Oberflächenintegrale auftreten. Dies bedeutet praktisch jedoch keine Einschränkung und ist z.B. erfüllt, wenn die Fouriertransformierte $g(\underline{p})$ stetig und nur in einem beschränkten Gebiet von null verschieden ist.

Wir wenden uns nun dem ersten Term der Zerlegung (4.15) zu. Wegen der rasch abbrechenden Fourierentwicklung der g -Funktion schreiben wir ihn als:

$$(4.21) \quad \langle n'k+q | -ig(\tau) \nabla_p W_{ion} | nk \rangle = \sum_{\underline{Q}} g(\underline{q}+\underline{Q}') \langle n'k+q | e^{i(\underline{q}+\underline{Q}')\underline{r}} - i \nabla_p W_{ion} | nk \rangle$$

Für die Einteilchenbandstrukturechnungen von Bohn (15) gilt folgende Kommutatorbeziehung für den Gradienten des Kristallionenpotentials.

$$(4.22) \quad \nabla_p W_{ion}(\tau) = \frac{i}{\hbar} [p_p, H_0] - \nabla_p W^E(\tau) + \text{nichtlok. Terme}$$

H_0 ist der Einteilchenhamiltonoperator, $W^E(\underline{r})$ das Potential

der Kristallelektronen. Die nichtlokalen Terme sind Folge des nichtlokalen Austauschpotentials im Hamiltonoperator H_0 . Wir vernachlässigen sie bei den folgenden Betrachtungen. Mit der Kommutatorbeziehung (4.22) wird dann aus dem Matrixelement (4.21) unter Verwendung der Schrödingergleichung

$$H_0 |n\mathbf{k}\rangle = E_{n\mathbf{k}} |n\mathbf{k}\rangle$$

folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned} (4.23) \quad & \langle n'\mathbf{k} + \mathbf{q} | -i g(\underline{r}) \nabla_{\mathbf{p}} W | n\mathbf{k} \rangle \\ & = - \langle n'\mathbf{k} + \mathbf{q} | -i g(\underline{r}) \nabla_{\mathbf{p}} W^E | n\mathbf{k} \rangle \\ & \quad + (E_{n\mathbf{k}} - E_{n'\mathbf{k} + \mathbf{q}}) \langle n'\mathbf{k} + \mathbf{q} | g(\underline{r}) P_{\mathbf{p}} | n\mathbf{k} \rangle \\ & \quad - \langle n'\mathbf{k} + \mathbf{q} | \Delta g(\underline{r}) P_{\mathbf{p}} | n\mathbf{k} \rangle \\ & \quad + 2 \langle n'\mathbf{k} + \mathbf{q} | -i \underline{\nabla} g(\underline{r}) \cdot \mathbf{p} P_{\mathbf{p}} | n\mathbf{k} \rangle \end{aligned}$$

Das bei der Umformung auftretende Oberflächenintegral verschwindet, da $g(\underline{r})$ bis zu den Grenzen des Makroblockes auf null abgefallen ist. Die beiden letzten Terme entstehen beim Abwälzen des Hamiltonoperators H_0 auf das Ket $\langle n'\mathbf{k} + \mathbf{q} |$.

Zu den einzelnen Termen in (4.23):

$$\begin{aligned} a - & \langle n'\mathbf{k} + \mathbf{q} | -i g(\underline{r}) \nabla_{\mathbf{p}} W^E | n\mathbf{k} \rangle \\ & \text{läßt sich über die } e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}}\text{-Matrizelemente auswerten.} \\ & \langle n'\mathbf{k} + \mathbf{q} | -i g(\underline{r}) \nabla_{\mathbf{p}} W^E | n\mathbf{k} \rangle \\ & = \sum_{\mathbf{Q}} \langle n'\mathbf{k} + \mathbf{q} | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{Q})\mathbf{r}} | n\mathbf{k} \rangle \sum_{\mathbf{Q}' \neq \mathbf{Q}} g(\mathbf{q} + \mathbf{Q}') (\mathbf{Q} - \mathbf{Q}')_{\beta} W_{\alpha\beta}(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}') \end{aligned}$$

mit

$$W_{\alpha}(Q-Q') = -\frac{4\pi e^2}{V_z} \frac{S_{\alpha}(Q-Q')}{|Q-Q'|}$$

Da $S_{\alpha}(Q)$ asymptotisch mit $1/Q^4$ gegen null geht und Q' auf die nächsten Nachbarn beschränkt ist, konvergiert die Q -Summe sehr rasch.

b - $(E_{n_b} - E_{n_b+q}) \langle n_b+q | g(r) p_p | n_b \rangle$

p_p ist der Impulsoperator $i \nabla_p$. Dieser Term überwiegt die anderen beim Übergang vom Valenzband in höhere Leitungsbänder, da er linear mit der Energiedifferenz wächst. Dabei ist zu beachten, daß bereits das Matrixelement $\langle n_b+q | g(r) p_p | n_b \rangle$ dieselbe Größenordnung hat, wie die anderen Terme von (4.23), wenn alle Größen in atomaren Einheiten betrachtet werden.

c - Im Rest treten die Matrixelemente von $\Delta g(r) p_p$ und $\nabla g(r) \cdot p p_p$ auf. Sie werden über die Fourierentwicklung der g -Funktion nach der in 3.3 beschriebenen Methode ausgewertet. Es gilt:

$$\langle n_b+q | \Delta g(r) p_p | n_b \rangle = - \sum_{Q'} g(q+Q') \langle n_b+q | (q+Q')^2 e^{i(q+Q')r} p_p | n_b \rangle$$

$$\langle n_b+q | -i \nabla g(r) \cdot p p_p | n_b \rangle = \sum_{Q'} g(q+Q') \langle n_b+q | (q+Q') e^{i(q+Q')r} \cdot p p_p | n_b \rangle$$

In Tab. 1c (Seite 65/66) sind typische Ergebnisse für die einzelnen Beiträge zum Matrixelement (4.23) angegeben.* Sie bestätigen, daß für die Übergänge vom Valenzband ($n = 2$) zum 12. Band und zu höheren Bändern der Term b in (4.23) weitgehend überwiegt. Dabei ist noch zu beachten, daß das Matrixelement des Gradienten des Elektronenpotentials mit wachsender Bandnummer rasch gegen null geht, da das Elektronenpotential einen glatten Verlauf hat und man daher zur Darstellung von $\nabla V(r) \psi_{n_b}(r)$ nur wenige Blochfunktionen $\psi_{n_b+q}(r)$ braucht.

* Definition der Abkürzungen Mo ... M6 bei Ziffer 4.4.3.

Über den Term b in (4.23) werden wir also den Beitrag der höheren Bänder zur dynamischen Matrix erhalten. In Abschnitt 4.4.4 werden wir diesen Beitrag unter Ausnutzung der Vollständigkeitsrelation für die Blochfunktionen zu einem einfachen Ausdruck umformen, der die höheren Bänder nicht mehr explizit enthält.

4.4.2 DIE G - FUNKTION

Wie im vorigen Abschnitt erwähnt, soll die Funktion $g(q+Q')$ so bestimmt werden, daß die in (4.20) definierte Differenz $R(q+Q)$ mit wachsendem Q möglichst rasch verschwindet. Da für große Q die Ionenladungsdichte $g_{ion}(q+Q)$ auf Grund der punktförmigen Kernladung gegen die Kernladungszahl $Z = 3$ strebt, muß folgende Größe schnell auf null abfallen:

$$(4.24) \quad R_B(q+Q) / \frac{4\pi e^2 Z}{V_Z} \xrightarrow{|Q| \rightarrow \infty} A_B(q+Q) = \frac{(q+Q)_B}{|q+Q|^2} - \sum_{Q'} g(q+Q') \frac{(Q-Q')_B}{|Q-Q'|^2}$$

Entwickelt man $A_B(q+Q)$ in Potenzen von $1/Q$, so erhält man:

$$(4.25) \quad A_B(q+Q) = \left[\frac{Q_B}{Q} - \sum_{Q'} g(q+Q') \frac{Q_B}{Q} \right] \\ + \left[\frac{q_B}{Q^2} - \frac{2(q-Q)Q_B}{Q^4} + \sum_{Q'} g(q+Q') \left(\frac{Q_B'}{Q^2} - \frac{2(Q'-Q)Q_B}{Q^4} \right) \right] \\ + \left[\frac{4(q-Q)^2 Q_B}{Q^6} - \frac{2(q-Q)q_B}{Q^4} - \frac{q^2 Q_B}{Q^4} - \sum_{Q'} g(q+Q') \left(\frac{4(Q'-Q)^2 Q_B}{Q^6} - \frac{2(Q'-Q)Q_B'}{Q^4} - \frac{Q'^2 Q_B}{Q^4} \right) \right] \\ + O\left(\frac{1}{Q^5}\right)$$

Sollen z.B. die ersten drei Potenzen in $1/Q$ verschwinden, so muß $g(\underline{q}+\underline{Q})$ folgende Gleichungen erfüllen:

$$(4.26) \quad \begin{aligned} a) \quad & \sum_{\underline{Q}'} g(\underline{q}+\underline{Q}') = 1 \\ b) \quad & \sum_{\underline{Q}'} g(\underline{q}+\underline{Q}') Q'_\beta = -q_\beta \\ c) \quad & \sum_{\underline{Q}'} g(\underline{q}+\underline{Q}') Q'_\alpha Q'_\beta = q_\alpha q_\beta \end{aligned}$$

Läßt man genügend viele $\underline{Q}'$ zu, für die $g(\underline{q}+\underline{Q}')$ von null verschieden sein darf, so lassen sich die Bedingungen (4.26) sicherlich exakt erfüllen und man kann darüber hinaus erreichen, daß noch mehr Potenzen in $1/Q$ von $A_\beta(\underline{q}+\underline{Q})$ verschwinden. Die Summe über die e^{iQr} -Matrixelemente in (4.18) würde dann zwar extrem schnell konvergieren, der Nachteil wäre jedoch, daß man zu viele Matrixelemente vom Typ

$$(4.27) \quad \begin{aligned} & \langle n'_b + q | e^{i(\underline{q}+\underline{Q}')r} p_\beta | n_b \rangle \\ \text{und} \quad & \langle n'_b + q | e^{i(\underline{q}+\underline{Q}')r} p_\alpha p_\beta | n_b \rangle \end{aligned}$$

berechnen müßte. Diese Matrixelemente treten auf, wenn man in den beiden letzten Termen von (4.23) die g -Funktion nach ebenen Wellen entwickelt. Wir haben also zwei entgegengesetzte Forderungen an $g(\underline{r})$ zu optimieren:

1. $A_\beta(\underline{q}+\underline{Q})$ soll für große $\underline{Q}$ möglichst rasch verschwinden. Hierzu muß die Fouriertransformierte g -Funktion, $g(\underline{q}+\underline{Q}')$ für viele $\underline{Q}'$ von null verschieden sein.
2. Die Zahl der zu berechnenden Matrixelemente vom Typ (4.27) soll klein sein, d.h. $g(\underline{q}+\underline{Q}')$ darf nur für wenige $\underline{Q}'$ von null verschieden sein.

Dies entspräche dann einer optimalen Zerlegung des Bloch-matrixelementes von $\nabla_{\mathbf{p}} V_{ion}$ gemäß (4.15):

$$(4.28) \quad \langle n'k + q | -i \nabla_{\mathbf{p}} V_{ion} | nk \rangle = \langle n'k + q | -i g(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{p}} W_{ion} | nk \rangle \\ + \langle n'k + q | -i (\nabla_{\mathbf{p}} V_{ion} - g(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{p}} W_{ion}) | nk \rangle$$

Der zweite Term auf der rechten Seite könnte nach (4.18) als rasch konvergente Summe über die $e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}$ -Matrixelemente berechnet werden. Der erste Term wird nach (4.23) in verschiedene Anteile zerlegt, wobei es wesentlich ist, daß die beiden letzten Ausdrücke in (4.23) über nicht zu viele Matrixelemente vom Typ (4.27) berechnet werden können.

Um ein Optimum zwischen den beiden oben genannten Forderungen zu erreichen, beschränkten wir die Funktion $g(\mathbf{p})$ auf ein Gebiet im $\mathbf{p}$ -Raum, das den doppelten Durchmesser der Brillouin-Zone hat.

$$(4.29) \quad g(\mathbf{p}) \neq 0 \text{ nur falls } \mathbf{p} \cdot \mathbf{Q} \leq Q^2 \text{ für alle rez. GV } \mathbf{Q}$$

Betrachten wir nun $g(\mathbf{q} + \mathbf{Q}')$, d.h. $\mathbf{p} = \mathbf{q} + \mathbf{Q}'$, und bestimmen für ein festes $\mathbf{q}$ alle $\mathbf{Q}'$, für die $g(\mathbf{q} + \mathbf{Q}')$ nach (4.29) von null verschieden sein kann. Dabei können wir uns auf $\mathbf{q}$ -Vektoren in einem 48.tel der BZ beschränken, da man die $\mathbf{Q}'$ zu einem $\mathbf{q}$ in einem anderen 48.tel durch Anwenden der kubischen Operation erhält, die die beiden 48.tel aufeinander abbildet. Das 48.tel legen wir durch die Bedingung $q_z \geq q_x \geq q_y \geq 0$ fest (siehe Abb. 1, Seite 15). Die lange Kante liegt in z -Richtung, Σ in $(1,0,1)$ -Richtung und Δ in $(1,1,1)$ -Richtung. Man verifiziert leicht, daß es für ein $\mathbf{q}$ in diesem 48.tel der BZ genau folgende acht rez. Gittervektoren $\mathbf{Q}'$

gibt, für die $g(\underline{q}+\underline{Q}')$ von null verschieden ist:

(4.30) Sei $\underline{q}$ mit $q_x \geq q_y \geq q_z \geq 0$, dann gibt es genau folgende acht $\underline{Q}'$ mit $(\underline{q}+\underline{Q}') \cdot \underline{Q} \leq Q^2$ für alle $\underline{Q}$:

$$\underline{Q}' = (000), (10-1), (-10-1), (01-1), (0-1-1), \\ (-110), (-1-10), (00-2)$$

Nach (4.26) müßten die $g(\underline{q}+\underline{Q}')$ zehn Gleichungen erfüllen, damit die ersten drei Potenzen in $1/Q$ von $A_p(\underline{q}+\underline{Q})$ verschwinden. Da es jedoch nur acht von null verschiedene $g(\underline{q}+\underline{Q}')$ geben kann, dürfen wir nur das Verschwinden der ersten beiden Potenzen in $1/Q$ verlangen. Zusätzlich minimalisieren wir den Koeffizienten bei $1/Q^3$. Man erhält somit als Bedingungen an die acht $g(\underline{q}+\underline{Q}')$:

$$(4.31) \quad \begin{aligned} \text{a)} \quad & \sum_{\underline{Q}'} g(\underline{q}+\underline{Q}') = 1 \\ \text{b)} \quad & \sum_{\underline{Q}'} g(\underline{q}+\underline{Q}') Q'_p = -q_p \\ \text{c)} \quad & \sum_{i,j} \left[\sum_{\underline{Q}'} g(\underline{q}+\underline{Q}') Q'_i Q'_j - q_i q_j \right]^2 = \text{minimal} \end{aligned}$$

Dieses Extremalproblem mit Nebenbedingungen löst man mit Hilfe von Lagrangeparametern. Man erhält ein lineares Gleichungssystem für die $g(\underline{q}+\underline{Q}')$ und die Parameter. Die Lösung für die $g(\underline{q}+\underline{Q}')$ mit $\underline{q}$ in dem oben gewählten 48.tel der BZ lautet:

$$(4.32) \quad g(\underline{q}+\underline{Q}') = \\ = 1 - 0.4 q_x - 0.3 q_y - 0.1 (q_x - q_y)^2 - 0.1 (q_x + q_y)^2 - 0.15 (q_x - q_z)^2 \\ + 0.05 (q_x + q_z)^2 - 0.05 (q_y - q_z)^2 - 0.05 (q_y + q_z)^2 + 0.4 q_z^2 \quad \text{für } \underline{Q}' = (000)$$

$$\begin{aligned}
 &= -0.3q_x + 0.2q_z + 0.05(q_x - q_y)^2 + 0.5(q_x + q_y)^2 + 0.2(q_x - q_z)^2 + \\
 &+ 0.1(q_x + q_z)^2 - 0.1(q_y - q_z)^2 - 0.1(q_y + q_z)^2 - 0.2q_z^2 \quad \text{für } \underline{Q}' = (10-1) \\
 &= 0.1q_x + 0.6q_z - 0.1(q_x - q_y)^2 - 0.1(q_x + q_y)^2 + 0.1(q_x - q_z)^2 + \\
 &+ 0.3(q_x + q_z)^2 - 0.05(q_y - q_z)^2 - 0.05(q_y + q_z)^2 - 0.6q_z^2 \quad \text{für } \underline{Q}' = (-10-1) \\
 &= -0.1q_x - 0.25q_y + 0.4q_z - 0.0875(q_x - q_y)^2 + 0.0375(q_x + q_y)^2 - 0.1(q_x - q_z)^2 - \\
 &- 0.05(q_x + q_z)^2 + 0.2375(q_y - q_z)^2 + 0.1125(q_y + q_z)^2 - 0.4q_z^2 \quad \text{für } \underline{Q}' = (01-1) \\
 &= -0.1q_x + 0.25q_y + 0.4q_z + 0.0375(q_x - q_y)^2 - 0.0875(q_x + q_y)^2 - 0.1(q_x - q_z)^2 - \\
 &- 0.05(q_x + q_z)^2 + 0.1125(q_y - q_z)^2 + 0.2375(q_y + q_z)^2 - 0.4q_z^2 \quad \text{für } \underline{Q}' = (0-1-1) \\
 &= 0.3q_x - 0.25q_y - 0.2q_z + 0.1375(q_x - q_y)^2 + 0.0125(q_x + q_y)^2 + 0.05(q_x - q_z)^2 - \\
 &- 0.05(q_x + q_z)^2 - 0.0875(q_y - q_z)^2 + 0.0375(q_y + q_z)^2 + 0.4q_z^2 \quad \text{für } \underline{Q}' = (-110) \\
 &= 0.3q_x + 0.25q_y - 0.2q_z + 0.0125(q_x - q_y)^2 + 0.1375(q_x + q_y)^2 + 0.05(q_x - q_z)^2 - \\
 &- 0.1(q_x + q_z)^2 + 0.0375(q_y - q_z)^2 - 0.0875(q_y + q_z)^2 + 0.05q_z^2 \quad \text{für } \underline{Q}' = (-1-10) \\
 &= 0.2q_x - 0.3q_z + 0.05(q_x - q_y)^2 + 0.05(q_x + q_y)^2 - 0.05(q_x - q_z)^2 - \\
 &- 0.15(q_x + q_z)^2 - 0.1(q_y - q_z)^2 - 0.1(q_y + q_z)^2 + 0.8q_z^2 \quad \text{für } \underline{Q}' = (00-2)
 \end{aligned}$$

Wir wollen nun näher auf die Funktion $g(\underline{p})$ eingehen. Im Anhang 4 zeigen wir unter anderem, daß $g(\underline{p})$ eine eindeutige Funktion von $\underline{p}$ ist. Nehmen wir zwei verschiedene Vektoren $\underline{q}$ und $\hat{\underline{q}}$ in der BZ, für die $\underline{q} + \underline{Q}' = \hat{\underline{q}} + \hat{\underline{Q}}'$ gelte, dann ist zu beweisen, daß auch $g(\underline{q} + \underline{Q}') = g(\hat{\underline{q}} + \hat{\underline{Q}}')$ gilt. Dies ist nicht trivial, da die Größen $g(\underline{q} + \underline{Q}')$ für jedes $\underline{q}$ aus (4.31) neu berechnet werden müssen.

Interessiert man sich für die Phononenfrequenzen und Polarisationsvektoren in der Umgebung einer hochsymmetrischen Richtung, so muß man die dynamische Matrix auf einer solchen Richtung nach kleinen q entwickeln. Dabei genügt es wegen der kubischen Symmetrie, die Entwicklung innerhalb eines 48.tels der BZ zu betrachten. Bei unserem Verfahren zur Berechnung der dynamischen Matrix wäre es dann notwendig, die Größen $g(q+Q')$ als Funktionen von q um eine hochsymmetrische Richtung zu entwickeln. Im Anhang 4 zeigen wir, daß $g(p)$ im gesamten durch (4.29) gegebenen Definitionsbereich zwar nur stetig ist, aber gebietsweise analytisch, so daß $g(q+Q')$ als Funktion von q innerhalb eines 48.tels der BZ in jedem Punkt entwickelt werden kann.

Betrachten wir nun den Verlauf der Funktion $g(p)$ innerhalb der 1. Brillouin-Zone. Aus (4.32) entnehmen wir, daß für q in dem oben gewählten 48.tel gilt:

$$(4.33) \quad g(q) = 1 - 0.4q_x - 0.9q_z + 0.4q_x q_z - 0.3(q_x^2 + q_z^2) + 0.2q_z^2$$

Für die q in den anderen 48.tel der BZ erhält man $g(q)$ auf Grund der Invarianz von $g(p)$ gegenüber Operationen der kubischen Gruppe. Es gilt $g(Op) = g(p)$ für alle 48 Operationen der Punktgruppe. Diese Eigenschaft der g -Funktion folgt sofort aus den Bedingungen (4.31) und der kubischen Symmetrie des Definitionsgebietes für $g(p)$, das in (4.29) festgelegt wurde.

Das Verhalten von $g(q)$ für kleine q sieht man am besten in Polarkoordinaten. Aus (4.33) wird:

$$(4.34) \quad g(q) = 1 - q(0.9 \cos \vartheta + 0.4 \sin \vartheta \cos \varphi) + q^2(0.2 \cos^2 \vartheta - 0.3 \sin^2 \vartheta + 0.4 \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi)$$

Es ist zu beachten, daß $g(\underline{q})$, wie erwähnt, nur innerhalb des abgeschlossenen Gebietes eines 48.tels analytisch ist. An den Grenzflächen, wo die 48.tel zusammenstoßen, ist die Funktion jedoch nur stetig. Insbesondere ist daher $g(\underline{q})$ für $\underline{q} = 0$ nicht analytisch, sondern nur entwickelbar nach kleinen $\underline{q}$ im Gebiet eines 48.tels der BZ.

Betrachten wir nun noch die Entwicklung von $g(\underline{q})$ in der Umgebung der Δ -Richtung (001). Hierzu schreiben wir

$$q_x = \delta \cos \varphi \quad q_y = \delta \sin \varphi \quad q_z = q$$

Da $\underline{q}$ in dem 48.tel mit $q_x \geq q_y \geq q_z \geq 0$ liegen soll, darf φ nur zwischen 0 und $\pi/4$ variieren. Es gilt dann mit (4.33):

$$(4.35) \quad g(q) = 1 - 0.9q + 0.2q^2 + 0.4 \delta \cos \varphi (q-1) - 0.3 \delta^2$$

Wir erwähnten bereits, daß wir uns bei den numerischen Rechnungen auf $\underline{q}$ in Δ -Richtung beschränkten. Um die Zahl der zu berechnenden Matrixelemente vom Typ (4.27) weiter zu reduzieren, verschärften wir die Bedingung (4.29) für den Definitionsbereich von $g(\underline{p})$. Wir forderten:

$$(4.36) \quad g(\underline{q} + \underline{Q}') \neq 0 \quad \text{nur falls} \quad (\underline{q} + \underline{Q}') \cdot \underline{Q} < Q^2 \\ \text{für alle rez. Gittervektoren } \underline{Q} \neq 0$$

Dies führt dazu, daß von den ursprünglich acht $\underline{Q}'$ -Vektoren nur noch sechs übrigbleiben:

$$(4.37) \quad \text{Sei } \underline{q} = (00q) \frac{2\pi}{a_0} \text{ auf der } \Delta\text{-Richtung, dann folgt aus (4.36):}$$

$$g(\underline{q} + \underline{Q}') \neq 0 \quad \text{nur für } \underline{Q}' = (000), (10-1), (-10-1), \\ (01-1), (0-1-1), (00-2)$$

Auch mit diesen sechs $\underline{Q}'$ -Vektoren erreicht man, daß die in (4.24) definierte Größe $A_p(\underline{q}+\underline{Q})$ für große $\underline{Q}$ wie $1/Q^3$ gegen null strebt. Die Auswertung des Matrixelementes

$$\langle n'k+q | -i(\nabla_p V_{ion} - q(\tau) \nabla_p W_{ion}) | nk \rangle$$

aus (4.28) als Summe über die e^{iQr} -Matrixelemente gemäß (4.18) konvergiert daher rasch. wegen des $1/Q^4$ -Verhaltens der e^{iQr} -Matrixelemente ist der Restterm von der Größenordnung $1/Q_m^4$, wenn man über die $\underline{Q}$ -Vektoren bis zum Betrag Q_m summiert. Unsere numerischen Untersuchungen bestätigten, daß bereits bei Summation über wenige Nachbarn in $\underline{Q}$ der Endwert auf 1 bis 2 Prozent genau erreicht ist.

Die Lösung des Extremalproblems (4.31) für $\underline{q}$ in Δ -Richtung mit den $\underline{Q}'$ -Vektoren aus (4.37) ist:

$$(4.38) \quad g(\underline{q}+\underline{Q}') = \begin{cases} 1 - \frac{7}{6}q + \frac{1}{3}q^2 & \text{für } \underline{Q}'=(000) \\ \frac{1}{3}q - \frac{1}{6}q^2 & \text{für } \underline{Q}'=(10-1), (-10-1) \\ & (01-1), (0-1-1) \\ -\frac{1}{6}q + \frac{1}{3}q^2 & \text{für } \underline{Q}'=(00-2) \end{cases}$$

Für fünf äquidistante Punkte auf der Δ -Richtung sind die $g(\underline{q}+\underline{Q}')$ in Tab. 9 angegeben.

Tab. 9 Die $g(\underline{q}+\underline{Q}')$ für einige $\underline{q}$ in Δ -Richtung
 $\underline{q} = (00q) \frac{2\pi}{a_0}$

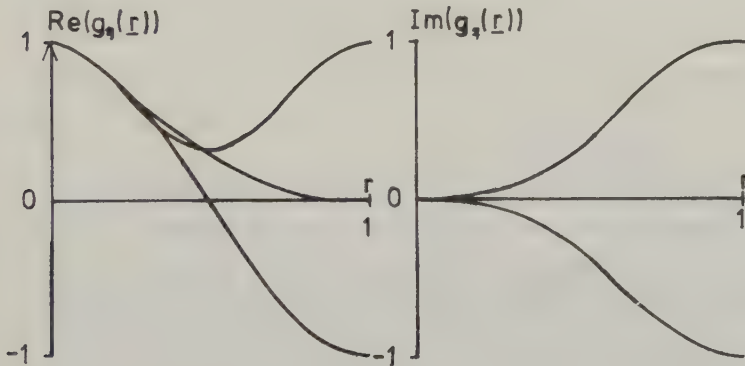
q	$\underline{Q}'=(000)$	$\underline{Q}'=(10-1), \dots$	$\underline{Q}'=(00-2)$
0	1	0	0
0.25	0.7291666	0.0729166	-.0208333
0.5	0.5	0.125	0
0.75	0.3125	0.15625	0.0625
1	0.1666666	0.1666666	0.1666666

Für $\underline{r}$ in Richtung (001) zeigt Abb. 2 die r -Abhängigkeit von

$$g_q(\underline{r}) = \sum_{\underline{q}'} g(\underline{q} + \underline{q}') e^{i(\underline{q} + \underline{q}') \underline{r}}$$

für verschiedene $\underline{q}$ auf der Δ -Richtung.

Abb. 2



Durch eine kurze Rechnung kann man zeigen, daß bei der obigen Wahl der g -Funktion nach (4.32) oder (4.38) die Singularität von

$$\nabla_{\underline{r}} V_{ion,q}(\underline{r}) - g_q(\underline{r}) \nabla_{\underline{r}} W_{ion}(\underline{r}),$$

wie erwartet, verschwindet. Diese Größe tritt auf, wenn man bei dem zweiten Matrixelement auf der rechten Seite von (4.28) die $\underline{r}$ -Integration auf die WSZ reduziert. Dabei ist:

$$V_{ion,q}(\underline{r}) = \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{q} \cdot \underline{R}} V_{ion}(\underline{r} - \underline{R})$$

$$g_q(\underline{r}) = \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{q} \cdot \underline{R}} g(\underline{r} - \underline{R})$$

$\underline{R}$: Gittervektor

4.4.3 NUMERISCHE ERGEBNISSE ZUR UMFORMUNG DES MATRIXELEMENTES

DIE 'QUALITÄT' DER WELLENFUNKTIONEN

Die Relation (4.23) für das Matrixelement $\langle n'k+q | -ig(z) \nabla_P W_{ion} | nk \rangle$ stellt ein mögliches Kriterium für die 'Qualität' der Wellenfunktionen dar, da wir zu ihrer Ableitung die Gültigkeit der Schrödingergleichung

$$H_0 |nk\rangle = E_{nk} |nk\rangle$$

für die Blochfunktionen $|nk\rangle$ benutzten. In (4.23) bringen wir den ersten Term der rechten Seite auf die linke Seite und fassen das Ionen- und Elektronenpotential zu einem 'effektiven' Potential W_{eff} zusammen.

$$(4.39) \quad W_{eff} := W_{ion} + W^E$$

Dieses W_{eff} ist genau wie W_{ion} und W^E gitterperiodisch und wird bei den Bandstrukturrechnungen als Hartree-Potential bezeichnet.

In Tab. 10 werden typische numerische Ergebnisse für folgende Terme bzw. Matrixelemente verglichen:

$$\begin{aligned} (4.40) \quad a) \quad M_0 &= \langle n'k+q | -ig(z) \nabla_P W_{eff} | nk \rangle \\ b) \quad M_3 &= (E_{nk} - E_{n'k+q}) \langle n'k+q | g(z) P_P | nk \rangle \\ c) \quad M_4 &= \sum_{Q'} g(q+Q') \left\{ (q+Q')^2 \langle n'k+q | e^{i(q+Q')z} P_P | nk \rangle \right. \\ &\quad \left. + 2(q+Q') \cdot \langle n'k+q | e^{i(q+Q')z} P_P P_P | nk \rangle \right\} \end{aligned}$$

Bei Vernachlässigung der nichtlokalen Terme sollte nach (4.23) M_0 gleich $M_3 + M_4$ sein. Nach Bohn (15) ist der Einfluß des nichtlokalen Austauschpotentials zumindest auf die höheren Bänder gering.

Das Matricelement M_0 wird auf zwei Wegen berechnet:

1. Über die Fourierentwicklung des 'effektiven' Potentials und die e^{iQr} -Matricelemente gemäß:

$$(4.41) \quad \langle n'k+q | -ig(z) W_{\text{eff}} | nk \rangle \\ = \sum_Q \langle n'k+q | e^{i(q+Q)z} | nk \rangle \sum_{Q'+Q} q(q+Q')(Q-Q') W_{\text{eff}}(Q-Q')$$

Die Konvergenz dieser Q -Summe ist ebenfalls aus Tab. 10 ersichtlich. Da in W_{eff} die Singularität des Ionenpotentials steckt, konvergiert die Summe genau so schlecht wie bei den Matricelementen von $V_p V_{\text{ion}}$ (siehe Abschnitt 4.2). Die endliche Summe über die e^{iQr} -Matricelemente bezeichnen wir mit M_1 .

2. Analog der Berechnung des Matricelementes von $V_p V_{\text{ion}}$ in 4.2 wird ein Teil im Ortsraum ausgewertet. W_{eff} wird in das sphärisch symmetrische Potential $V_0(r)$, das die Singularität des Ionenpotentials enthält, und den nicht-singulären Rest zerlegt (zur Definition von $V_0(r)$ siehe Abschnitt 4.2):

$$(4.42) \quad \langle n'k+q | -ig(z) V_p W_{\text{eff}} | nk \rangle = \langle n'k+q | -i V_p V_0(r) | nk \rangle \\ + \langle n'k+q | -i(g(z) V_p W_{\text{eff}} - V_p V_0(r)) | nk \rangle$$

Das zweite Matricelement auf der rechten Seite von (4.42)

kann analog dem entsprechenden Term in (4.14) als rasch konvergente Summe über die e^{iQr} -Matrixelemente berechnet werden. Das über (4.42) erhaltene Matricelement wird mit M_2 bezeichnet.

Wenden wir uns zunächst den Größen M_2 und $M_5 = M_3 + M_4$ zu, die wegen (4.23) bis auf nichtlokale Terme gleich sein müßten, falls die Wellenfunktionen die Schrödingergleichung gut erfüllen. Bei Beteiligung des Rumpf- bzw Valenzbandes stellen wir in Tab. 10 Abweichungen bis zu 100% bzw. 30% fest. Diese Ergebnisse sind typisch für alle untersuchten Fälle. Da sowohl Rumpf- als auch Valenzbandwellenfunktionen beim MAPW-Verfahren (15) mit großer Genauigkeit bestimmt werden, dürften die großen Abweichungen zwischen M_2 und M_5 auf die nichtlokalen Terme zurückzuführen sein. Dies wird bestätigt durch die Untersuchungen von Bohn (15), der feststellte, daß bei Lithium das nichtlokale Austauschpotential in erster Linie das Rumpf- und das Valenzband beeinflusst.

Sind dagegen beide Bänder n und n' höhere Leitungsbänder ($n, n' \geq 3$), so wird die Ungenauigkeit der Wellenfunktionen, bedingt durch den endlichen analytischen Ansatz bei den Bandstrukturrechnungen, wichtig. Diese Ungenauigkeiten bewirken nach Tab. 10 Abweichungen von M_2 und M_5 bis zu 20 Prozent. Dabei sind die Fehler stark vom Band abhängig, zeigen jedoch bis zum 15. Band keine wesentliche Zunahme, so daß man für diese Bänder von brauchbaren Wellenfunktionen ausgehen darf.

Es ist zu beachten, daß durch die numerische Verifizierung der Zerlegung (4.23), infolge des singulären Ionenpotentials die Wellenfunktion vor allem im Bereich um die Gitterbausteine getestet wird. Dieser Bereich ist jedoch entscheidend für die Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Damit ist (4.23) ein Kriterium für die Brauchbarkeit der Wellenfunktionen zur Berechnung der Phononenfrequenzen.

Tab. 10

Das Matrixelement $\langle n'k+q | -ig(\underline{r}) \nabla_k W_{eff} | nk \rangle$

$\underline{k}$ und $\underline{q}$ in $[\frac{2\pi}{a_0}]$; Abkürzungen siehe Text;

n' n	β	M1 Summation über			M2	M3	M4	M5
		87 <u>Q</u>	261 <u>Q</u>	1130 <u>Q</u>				
<u>k</u> = 0 0 0 <u>q</u> = 0 0 0								
1 3	3	0.707	1.165	1.775	2.239	3.185	0.000	3.185
2 3	3	0.167	0.055	-0.092	-0.200	-0.318	0.000	-0.318
3 7	1	0.191	0.178	-----	0.174	0.192	0.000	0.192
4 9	1	-0.096	-0.092	-----	-0.090	-0.098	0.000	-0.098
4 10	1	-0.166	-0.159	-----	-0.156	-0.170	0.000	-0.170
<u>k</u> = 0 0 0 <u>q</u> = 0 0 0.5								
1 2	3	0.129	0.152	0.098	-0.134	0.009	-0.009	0.000
1 3	3	0.646	1.093	1.702	2.175	2.987	0.078	3.065
1 7	1	-0.022	-0.014	-----	-0.012	-0.032	0.027	-0.005
2 1	3	0.081	0.169	0.352	0.632	0.590	0.170	0.760
2 2	3	0.060	0.039	-0.003	-0.068	-0.011	-0.060	-0.072
2 3	3	-0.092	-0.004	0.113	0.197	0.017	0.251	0.268
2 4	1	-0.118	-0.021	0.088	0.171	0.123	0.122	0.245
2 7	1	-0.052	-0.047	-----	-0.045	-0.258	0.200	-0.058
2 9	3	-0.051	-0.047	-----	-0.046	-0.223	0.167	-0.057
2 12	1	-----	0.001	-----	0.002	0.138	-0.128	0.009
2 14	3	-----	0.063	-----	-----	-0.261	0.139	-0.121
2 15	1	-----	0.030	-----	-----	0.405	-0.078	0.326
2 17	3	-----	0.020	-----	-----	0.415	-0.090	0.325
2 19	3	-----	0.079	-----	-----	0.125	-0.043	0.081
2 20	1	-----	0.069	-----	-----	0.687	-0.059	0.628

Tab. 10

Fortsetzung

		M1 Summation über			M2	M3	M4	M5
n' n	β	87 $\underline{Q}$	261 $\underline{Q}$	1130 $\underline{Q}$				
$\underline{k} = 0 \ 0 \ 0$ $\underline{q} = 0 \ 0 \ 0.5$								
3 2	1	-0.083	-0.010	0.075	0.139	0.117	0.086	0.202
6 2	3	-0.047	0.023	-----	0.087	0.133	0.046	0.179
7 2	1	-0.073	0.013	-----	0.189	0.226	0.034	0.259
9 2	3	0.062	-0.013	-----	-0.200	-0.205	-0.059	-0.264
3 3	1	0.075	0.059	0.054	0.060	-0.102	0.156	0.054
3 9	1	-0.047	-0.045	-----	-0.045	-0.046	-0.003	-0.049
4 8	3	0.102	0.094	-----	0.091	0.287	-0.180	0.107
5 4	1	-0.094	-0.087	-0.087	-0.086	0.062	-0.155	-0.093
6 4	1	-0.141	-0.010	-----	0.281	-0.003	0.356	0.353
7 7	3	0.111	0.101	-----	0.099	-0.016	0.125	0.109
$\underline{k} = 0 \ 0 \ 0$ $\underline{q} = 0 \ 0 \ 1$								
1 2	3	-----	-0.001	-----	-0.278	0.000	-0.002	-0.002
1 3	3	-----	0.953	-----	2.142	2.907	0.118	3.025
2 2	3	-----	0.024	-----	-0.129	-0.080	-0.108	-0.188
2 7	1	-----	-0.091	-----	-0.088	-0.257	0.154	-0.103
2 9	3	-----	-0.073	-----	-0.070	-0.239	0.156	-0.083
2 14	3	-----	0.105	-----	-----	-0.119	-0.154	-0.273
2 19	3	-----	0.142	-----	-----	0.806	-0.644	0.161
3 2	1	-----	-0.024	-----	0.132	0.080	0.108	0.188
8 2	1	-----	0.020	-----	0.329	0.364	0.064	0.429
3 6	2	-----	-0.096	-----	-0.089	-0.257	0.154	-0.104
6 4	1	-----	0.049	-----	0.045	-0.045	0.094	0.049

Interessant ist noch der Vergleich zwischen M_3 und M_4 für Übergänge vom Valenzband ($n = 2$) in die höheren Leitungsbänder. In Abschnitt 4.4.2 sagten wir bereits voraus, daß der Term

$$M_3 = (E_{n'k} - E_{n'k+q}) \langle n'k+q | g(r) p p | n'k \rangle$$

aufgrund der linearen Abhängigkeit von der Energiedifferenz überwiegen wird. Tab. 10 verdeutlicht, daß es vom $\underline{q}$ -Punkt abhängt, ab welchem Band M_3 größer ist als M_4 . Für $\underline{q} = 0$ ist M_4 für alle Bandkombinationen identisch null. Für $\underline{q} = (0,0,0.5) \frac{2\pi}{a_0}$ überwiegt M_3 etwa ab dem 12. Band und wird ab dem 15. Band erheblich größer als M_4 . Im Endpunkt der Δ -Richtung $\underline{q} = (0,0,1) \frac{2\pi}{a_0}$ setzt dieses Verhalten erst bei noch höheren Bändern ein. Es ist daher zu erwarten, daß bei unsrem neuen Verfahren zur Berechnung der Phononenfrequenzen die höheren Bänder je nach $\underline{q}$ -Punkt ab etwa dem 10. bis 20. Band über den Term M_3 berücksichtigt werden.

4.4.4 DIE NEUE BESTIMMUNGSGLEICHUNG FÜR DIE DYNAMISCHE MATRIX DER BEITRAG DER HÖHEREN BÄNDER

Nach den Gleichungen (4.6) und (4.11) besteht folgender Zusammenhang zwischen dem Matrixelement des Gradienten des Ionenpotentials und dem elektronischen Beitrag zur dynamischen Matrix:

$$(4.43) \quad D_{\alpha\beta}^{(E)}(\underline{q}) = F_{\alpha\beta}^{(E)}(\underline{q}) - F_{\alpha\beta}^{(E)}(0)$$

Die F-Matrix ist über die Größe $f_p(\underline{q}+\underline{Q})$ gegeben:

$$(4.44) \quad F_{\alpha\beta}^{(\varepsilon)}(q) = \frac{4\pi e^2}{V_z} \sum_{\underline{Q}} \frac{(q+\underline{Q})_{\alpha}}{|q+\underline{Q}|} S_{ion}(q+\underline{Q}) f_p(q+\underline{Q})$$

Dabei wird für $\underline{q} = 0$ nur über von null verschiedene rez. Gittervektoren $\underline{Q}$ summiert. $f_p(q+\underline{Q})$ ist:

$$(4.45) \quad f_p(q+\underline{Q}) = \sum_{\underline{Q}'} \mathcal{K}^{-1}(q+\underline{Q}, q+\underline{Q}') \overline{\Pi}_p(q+\underline{Q}')$$

mit

$$\overline{\Pi}_p(q+\underline{Q}') = -\frac{2}{N} \sum_{\substack{n'n \\ b}} \frac{\langle n'b+q | e^{i(q+\underline{Q}')r} | n'b \rangle^*}{|q+\underline{Q}'|} \frac{f_{n'b+q} - f_{n'b}}{E_{n'b+q} - E_{n'b}} \langle n'b+q | -iV_p V_{ion} | n'b \rangle$$

Das Matrixelement von $\nabla_p V_{ion}$ zerlegen wir nach (4.15) und (4.23) in zwei Anteile:

$$(4.46) \quad T1 = (E_{n'b} - E_{n'b+q}) \langle n'b+q | g(\varepsilon) p_p | n'b \rangle$$

Der zweite Term enthält die restlichen Beiträge:

$$(4.47) \quad \begin{aligned} T2 = & - \langle n'b+q | -ig(\varepsilon) \nabla_p W^E | n'b \rangle \\ & - \langle n'b+q | \Delta g(\varepsilon) p_p + 2i \nabla g(\varepsilon) \cdot p p_p | n'b \rangle \\ & + \langle n'b+q | -i(\nabla_p V_{ion} - g(\varepsilon) \nabla_p W_{ion}) | n'b \rangle \end{aligned}$$

Die Überlegungen in 4.4.1 und die numerischen Ergebnisse in Tab. 10 haben ergeben, daß über den Term T1 der Beitrag der höheren Bänder zu der Größe $f_p(\underline{q}+\underline{Q})$ und damit zur dynamischen

Matrix gegeben ist. Entsprechend den Anteilen T1 und T2 zum Matrixelement von $\hat{V}_p V_{ion}$ erhält man eine Zerlegung von $\Pi_p(q+Q')$ in (4.45) in $\Pi_p^{(4)}$ und $\Pi_p^{(2)}$. Die Übergänge zu den höheren Leitungsbändern spielen nur für $\Pi_p^{(4)}(q+Q')$ eine Rolle, in $\Pi_p^{(2)}(q+Q')$ genügt es dagegen, über wenige Bänder zu summieren. Für Übergänge zu den niederen Leitungsbändern erreicht jedoch das e^{iQR} -Matrixelement $\langle n'b+q | e^{i(q+Q')r} | n_b \rangle$ bereits nach wenigen Nachbarn Q' das charakteristische $1/Q'^4$ -Verhalten. Zusammen mit dem Faktor $1/|q+Q'|$ ergibt dies einen asymptotischen $1/Q'^5$ -Abfall von $\Pi_p^{(2)}(q+Q')$, der schon bei kleinen Q' beginnt. Zur Berechnung des Beitrages von $\Pi_p^{(2)}$ zu $f_p(q+Q)$ nach (4.45) benötigt man daher die inverse mikroskopische DEK $\mu^{-1}(q+Q, q+Q')$ nur für wenige Nachbarn in Q und Q' . Die DEK und ihre Inverse für kleine Q, Q' sind wiederum durch wenige Leitungsbänder bestimmt.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß man zur Berechnung des Beitrages von T2 zu $f_p(q+Q)$ und damit zur dynamischen Matrix mit wenigen Leitungsbändern auskommt. Der Beitrag der höheren Bänder zur dynamischen Matrix ist über den in (4.46) definierten Term T1 gegeben.

Wir berechnen nun über Gleichung (4.45) den Beitrag des Termes T1 zu der Größe $f_p(q+Q)$. $\Pi_p^{(4)}(q+Q')$ ist gegeben durch:

$$(4.48) \quad \Pi_p^{(4)}(q+Q') = \frac{2}{N} \sum_{n,n'} (f_{n'b+q} - f_{n_b}) \frac{\langle n'b+q | e^{i(q+Q')r} | n_b \rangle^*}{|q+Q'|} \times \langle n'b+q | q(r) p_p | n_b \rangle$$

Diesen Ausdruck kann man unter Benutzung der Vollständigkeitsrelation für die Blochwellenfunktionen umformen. Bei Summation über die Bandindizes gilt nämlich:

$$(4.49) \quad \sum_n \psi_{n_b}^*(r) \psi_{n_b}(r) = \sum_B \delta(r-B)$$

$\delta(\underline{r}-\underline{R})$ ist die δ -Funktion am Ort $\underline{R}$. Mit dieser Relation kann man die Bandsummen in (4.48) eliminieren und erhält bei Fourierentwicklung der g -Funktion ein sehr einfaches Ergebnis für $\pi_{\beta}^{(4)}$:

$$(4.50) \quad \pi_{\beta}^{(4)}(\underline{q}+\underline{Q}') = \frac{(\underline{q}+\underline{Q}')_{\beta}}{|\underline{q}+\underline{Q}'|} S_{\alpha}^g(\underline{q}+\underline{Q}')$$

mit

$$S_{\alpha}^g(\underline{q}+\underline{Q}') = \sum_{\underline{Q}''} g(\underline{q}+\underline{Q}'') S_{\alpha}(\underline{Q}'-\underline{Q}'')$$

$S_{\alpha}(\underline{Q})$ ist die Fouriertransformierte der Leitungselektronendichte, die nach (4.8) als Summe über die $e^{i\underline{Q}\underline{r}}$ -Matrixelemente mit den Wellenfunktionen des besetzten Leitungsbandes gegeben ist.

$$S_{\alpha}(\underline{Q}) = -\frac{2}{N} \sum_{\underline{k}}^{\text{bes.}} \langle \underline{k} | e^{i\underline{Q} \cdot \underline{r}} | \underline{k} \rangle$$

Wir konnten also den Beitrag der höheren Bänder zu $\pi_{\beta}(\underline{q}+\underline{Q}')$ so umformen, daß man nur noch die Wellenfunktionen des Valenzbandes benötigt. Dies ist möglich, weil auf Grund der Vollständigkeitsrelation (4.49) das Valenzband Information über die restlichen Bänder enthält.

Zusammen mit dem Anteil T2 zum Matrixelement von $\nabla_{\beta} V_{\text{ion}}$ erhält man für $\pi_{\beta}(\underline{q}+\underline{Q}')$ aus (4.45):

$$(4.51) \quad \pi_{\beta}(\underline{q}+\underline{Q}') = \frac{(\underline{q}+\underline{Q}')_{\beta}}{|\underline{q}+\underline{Q}'|} S_{\alpha}^g(\underline{q}+\underline{Q}') + \frac{2}{N} \sum_{\underline{n}, \underline{k}} \frac{\langle \underline{n}, \underline{k} + \underline{q} | e^{i(\underline{q}+\underline{Q}') \cdot \underline{r}} | \underline{n}, \underline{k} \rangle}{|\underline{q}+\underline{Q}'|} \times \frac{f_{\underline{n}, \underline{k} + \underline{q}} - f_{\underline{n}, \underline{k}}}{E_{\underline{n}, \underline{k} + \underline{q}} - E_{\underline{n}, \underline{k}}} \times \left\{ \langle \underline{n}, \underline{k} + \underline{q} | -i[g(\underline{r}) \nabla_{\beta} W^E + \nabla_{\beta} V_{\text{ion}} - g(\underline{r}) \nabla_{\beta} V_{\text{ion}}] + \Delta g(\underline{r}) p_{\beta} + 2i \nabla g(\underline{r}) p_{\beta} | \underline{n}, \underline{k} \rangle \right\}$$

Setzt man (4.51) in (4.45) ein, so erhält man nach einer

kurzen Umformung, unter Benutzung der Definition (4.3) für die RPA-DEK, für die Größe $f_p(q+Q)$:

$$(4.52) \quad a) \quad f_p(q+Q) = \frac{(q+Q)_p}{|q+Q|} S_{\omega}^g(q+Q) + \sum_{Q'} \chi^{-1}(q+Q, q+Q') K_p(q+Q')$$

$$b) \quad K_p(q+Q') = \frac{2}{N} \sum_{\substack{n'k \\ n}} \frac{\langle n'k+q | e^{i(q+Q')r} | nk \rangle}{|q+Q'|} \cdot \frac{f_{n'k+q} - f_{nk}}{E_{n'k+q} - E_{nk}}$$

$$\quad + \left\{ \langle n'k+q | \Delta g(r) p_p + 2i \nabla g(r) \cdot p p_p | nk \rangle \right.$$

$$\quad \left. + \langle n'k+q | -i (g(r) \nabla_p W_{eff} - \nabla_p V_{eff}^g) | nk \rangle \right\}$$

Dabei ist:

$$c) \quad S_{\omega}^g(q+Q) = \sum_{Q'} g(q+Q') S_{\omega}(Q-Q')$$

mit der Leitungselektronendichte aus (4.8)

$$d) \quad W_{eff} = W_{ion} + W^E \quad \text{das Hartree-Kristallpotential}$$

$$e) \quad V_{eff}^g = V_{ion} + V_g^E \quad V_{ion} \text{ ist das Potential eines Ions und } V_g^E \text{ das Potential zu } S_{\omega}^g, \text{ d.h.:}$$

$$f) \quad V_g^E(q+Q) = - \frac{4\pi e^2}{V_z} \frac{S_{\omega}^g(q+Q)}{|q+Q|^2}$$

Einige Bemerkungen zu den Bestimmungsgleichungen (4.52) für $f_p(q+Q)$.

- Die Berechnung der Matrixelemente von $\Delta g(r) p_p$ und $\nabla g(r) \cdot p p_p$ erfolgt nach Fourierentwicklung von $g(r)$ über die Fouriertransformierte der Wellenfunktionen. Vergleiche hierzu Abschnitt 3.3 und 4.4.2.
- Auf Grund der Wahl der g -Funktion in Abschnitt 4.4.2

hebt sich die Singularität von $g(\underline{r}) \nabla_{\underline{p}} W_{\text{eff}}$ gegen die von $\nabla_{\underline{p}} V_{\text{eff}}^g$ weg. Dabei ist zu beachten, daß die Singularität allein vom Ionenpotential herrührt. Das Matrixelement der Differenz dieser beiden Funktionen kann daher über die $e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}$ -Matrixelemente berechnet werden.

$$\langle n' | \underline{p} + \underline{q} | -i (g(\underline{r}) \nabla_{\underline{p}} W_{\text{eff}} - \nabla_{\underline{p}} V_{\text{eff}}^g) | n \rangle = \sum_{\underline{Q}} \langle n' | \underline{p} + \underline{q} | e^{i(\underline{q} + \underline{Q})\cdot\mathbf{r}} | n \rangle \times$$

$$\left\{ \sum_{\underline{Q}'} g(\underline{q} + \underline{Q}') (\underline{Q} - \underline{Q}')_{\underline{p}} W_{\text{ion}}(\underline{Q} - \underline{Q}') - (\underline{q} + \underline{Q})_{\underline{p}} V_{\text{ion}}(\underline{q} + \underline{Q}) \right.$$

$$\left. + \sum_{\underline{Q}'} g(\underline{q} + \underline{Q}') (\underline{Q} - \underline{Q}')_{\underline{p}} W^E(\underline{Q} - \underline{Q}') - (\underline{q} + \underline{Q})_{\underline{p}} V_E^g(\underline{q} + \underline{Q}) \right\}$$

Während $W^E(\underline{Q}) = V_E^g(\underline{Q}) = - \frac{4\pi e^2}{V_z} \frac{S_{\underline{Q}}(\underline{Q})}{Q^2}$

und $V_E^g(\underline{q} + \underline{Q}) = - \frac{4\pi e^2}{V_z} \frac{S_{\underline{Q}}(\underline{q} + \underline{Q})}{|\underline{q} + \underline{Q}|^2}$

auf Grund des $1/Q^4$ -Verhaltens der Elektronendichte $S_{\underline{Q}}(\underline{Q})$ sowieso sehr rasch mit wachsendem $\underline{Q}$ verschwinden, heben sich in der Differenz

$$\sum_{\underline{Q}'} g(\underline{q} + \underline{Q}') (\underline{Q} - \underline{Q}')_{\underline{p}} V_{\text{ion}}(\underline{Q} - \underline{Q}') - (\underline{q} + \underline{Q})_{\underline{p}} V_{\text{ion}}(\underline{q} + \underline{Q})$$

die ersten beiden Potenzen in $1/Q$ weg, so daß ein $1/Q^3$ -Abfall bleibt. Die Summe über die $e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}$ -Matrixelemente führt daher schon bei wenigen Nachbarn in $\underline{Q}$ zur Konvergenz.

- Die Summenregel (4.7) ist automatisch erfüllt. Man überzeugt sich sofort, daß für $\underline{q} = 0$ in (4.52a) nur der Term $\frac{Q_{\underline{p}}}{Q} \times g_{\underline{Q}}^g(\underline{Q})$ übrigbleibt. Wegen $S_{\underline{Q}}^g(\underline{Q}) = S_{\underline{Q}}(\underline{Q})$ folgt die Gültigkeit von (4.7).

- Wie wir gesehen haben, steckt der Einfluß der höheren Bänder auf die dynamische Matrix in dem Anteil

$$\frac{(\underline{q} + \underline{Q})_{\underline{p}}}{|\underline{q} + \underline{Q}|} S_{\underline{Q}}^g(\underline{q} + \underline{Q})$$

zu der Größe $f_{\underline{p}}(\underline{q} + \underline{Q})$. Diesen Term kann man auf ein-

fache Weise aus den Wellenfunktionen des besetzten Leitungsbandes berechnen. Bei der Auswertung des zweiten Beitrages zu $f_p(\underline{q}+\underline{Q})$ in (4.52a)

$$\sum_{\underline{Q}'} \kappa^{-1}(\underline{q}+\underline{Q}, \underline{q}+\underline{Q}') \kappa_p(\underline{q}+\underline{Q}')$$

genügen wenige Leitungsbänder. Wie wir ebenfalls feststellten, benötigt man die inverse DEK $\kappa^{-1}(\underline{q}+\underline{Q}, \underline{q}+\underline{Q}')$ wegen des raschen Abfalles von $\kappa_p(\underline{q}+\underline{Q}')$ nur für wenige Nachbarn in $\underline{Q}$ und $\underline{Q}'$. Die numerischen Ergebnisse in Kapitel 5 werden zeigen, daß $\sum_{\underline{Q}'} \kappa^{-1}(\underline{q}+\underline{Q}, \underline{q}+\underline{Q}') \kappa_p(\underline{q}+\underline{Q}')$ tatsächlich nur für kleine $\underline{Q}$ eine wesentliche Korrektur zu $\frac{(\underline{q}+\underline{Q})_p}{|\underline{q}+\underline{Q}|} g_{\underline{Q}}^{\underline{Q}}(\underline{q}+\underline{Q})$ darstellt.

4.4.5 AUFSUMMATION DES BEITRAGES DER HÖHEREN BÄNDER BEI BERECHNUNG DER DYNAMISCHEN MATRIX

Im vorigen Abschnitt 4.4.4 sahen wir, daß der Beitrag der höheren Bänder zu der Größe $f_p(\underline{q}+\underline{Q})$ durch den Term

$$\frac{(\underline{q}+\underline{Q})_p}{|\underline{q}+\underline{Q}|} g_{\underline{Q}}^{\underline{Q}}(\underline{q}+\underline{Q})$$

gegeben ist. Die Elektronendichte $g_{\underline{Q}}^{\underline{Q}}(\underline{q}+\underline{Q})$ ist in (4.52c) definiert. Nach (4.44) trägt dieser Term wie folgt zur dynamischen Matrix bei:

$$(4.53) \quad \tilde{D}_{\alpha\beta}(\underline{q}) = \tilde{F}_{\alpha\beta}(\underline{q}) - \tilde{F}_{\alpha\beta}(0)$$

mit

$$\tilde{F}_{\alpha\beta}(\underline{q}) = \frac{4\pi e^2}{V_z} \sum_{\underline{Q}} \frac{(\underline{q}+\underline{Q})_\alpha}{|\underline{q}+\underline{Q}|} \sin(\underline{q}+\underline{Q}) g_{\underline{Q}}^{\underline{Q}}(\underline{q}+\underline{Q}) \frac{(\underline{q}+\underline{Q})_\beta}{|\underline{q}+\underline{Q}|}$$

Für $\underline{q} = 0$ wird nur über von null verschiedene rez. Gitter-

vektoren summiert. $g_{\alpha}^{\beta}(\underline{q}+\underline{Q})$ verhält sich für große Q asymptotisch wie $1/Q^4$. Wie in Abschnitt 4.1 bereits erwähnt, führt dies zu einer extrem schlechten Konvergenz der Q -Summe in (4.53). Bei Summation bis zu einem maximalen Betrag Q_m ist der Restterm von der Größenordnung $1/Q_m$. Der schlecht konvergente Teil der Q -Summe in (4.53) soll nun im Ortsraum berechnet werden. Dazu schreiben wir $\tilde{F}_{\alpha\beta}(\underline{q})$ als Integral über die WSZ:

$$(4.54) \quad \tilde{F}_{\alpha\beta}(\underline{q}) = - \int_{VZ} d\tau \nabla_{\alpha} V_{ion,q}^*(\tau) \nabla_{\beta} (g_q(\tau) g_{\alpha}(\tau))$$

mit

$$V_{ion,q}(\tau) = \sum_{\underline{Q}} V_{ion}(\underline{q} + \underline{Q}) e^{i(\underline{q} + \underline{Q})\tau}$$

$$g_q(\tau) = \sum_{\underline{Q}'} g(\underline{q} + \underline{Q}') e^{i(\underline{q} + \underline{Q}')\tau}$$

und

$$g_{\alpha}(\tau) = \sum_{\underline{Q}} g_{\alpha}(\underline{Q}) e^{i\underline{Q}\tau}$$

Das Integral in (4.54) ist jedoch in dieser Form nicht auswertbar, da man erstens $V_{ion,q}(\underline{r})$ nicht so einfach im Ortsraum berechnen kann und zweitens die Integration über die beiden winkelabhängigen Größen viel zu kompliziert wäre. Wir helfen uns dadurch, daß wir von $V_{ion,q}(\underline{r})$ und $g_q(\underline{r})$ jeweils sphärisch symmetrische Funktionen abspalten, die bis zum Radius r_0 auf null abfallen und für große rez. Gittervektoren dieselbe Fourierentwicklung wie die ursprünglichen Funktionen haben.

$$(4.55) \quad V_{ion,q}(\tau) = V_0(\tau) + [V_{ion,q}(\tau) - V_0(\tau)]$$

$$(4.56) \quad g_{\alpha}(\tau) = g_{\alpha}^0(\tau) + [g_{\alpha}(\tau) - g_{\alpha}^0(\tau)]$$

Für $V_0(r)$ nehmen wir wieder das in Abschnitt 4.2 definierte Potential. Dieses Potential war so gewählt, daß die Differenz der Fouriertransformierten

$$V_{ion}(q+Q) - V_0(q+Q)$$

bereits nach wenigen Nachbarn in Q vernachlässigbar klein wird, da es dieselbe Singularität wie $V_{ion,q}(r)$ hat.

Eine mögliche sphärisch symmetrische Funktion $g_0(r)$, deren Fouriertransformierte für größere Q in $g_{el}(Q)$ übergeht, erhält man durch die folgenden Überlegungen.

Die Wellenfunktionen setzen sich auf Grund des analytischen Ansatzes von Bohn (15) aus zwei Anteilen zusammen:

1. Eine Linearkombination von wenigen ebenen Wellen, die in der gesamten WSZ definiert ist und
2. eine Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen bis zum Drehimpuls $l = 2$ innerhalb der Kugel vom Radius r_0 .

An der Kugeloberfläche sind die Wellenfunktionen einmal stetig differenzierbar. Die kubisch symmetrische Elektronendichte kann man infolgedessen darstellen als Linearkombination von wenigen symmetrisierten ebenen Wellen, die in der gesamten WSZ definiert sind, und eine Linearkombination von kubisch Harmonischen innerhalb der Kugel vom Radius r_0 .

$$(4.57) \quad g_d(r) = \Theta(r_0 - r) \sum_{l\lambda} K_{l\lambda}(r) g_{d,l\lambda}^{l\lambda}(r) + \frac{1}{Q} f(Q) L_{KEW}(Q, r)$$

mit

$K_{l\lambda}(r)$: Kubisch Harmonische (siehe z.B. (42))

$g_{el}^{l\lambda}(r)$: Entwicklungsfunktionen

$$LKEW(\underline{Q}, \underline{r}) = \frac{1}{4\pi} \sum_{O_p \in \{\text{Kub. Gruppe}\}} O_p e^{i \underline{Q} \cdot \underline{r}}$$

$f(\underline{Q})$: Entwicklungskoeffizient

Da die Valenzbandelektronen von Lithium überwiegend s - Charakter haben, kommt der Hauptbeitrag zur Elektronendichte (4.57) neben dem Ebenen-Wellen-Term vor allem von der Radialfunktion $g_{\underline{a}}^{01}(r) = : g_{\underline{a}}^0(r)$ zu $l = 0$. Die Radialfunktionen $g_{\underline{a}}^{l\lambda}(r)$ zum Drehimpuls l verhalten sich für kleine r wie r^l , so daß die Entwicklungsfunktion in (4.57) zu $l = 0$ für kleine r das Verhalten der Elektronendichte bestimmt. Hieraus folgt sofort, daß für große Vektoren $\underline{Q}$

$$g_{\underline{a}}(\underline{Q}) \approx g_{\underline{a}}^{01}(\underline{Q}) = g_{\underline{a}}^0(\underline{Q})$$

gelten muß.

Tab. 11 zeigt die numerischen Ergebnisse für die Elektronendichte $g_{\underline{a}}(\underline{Q})$ und für $g_{\underline{a}}^0(\underline{Q})$. Beide Größen wurden über Gleichung (4.8) berechnet. Dabei ist zur Bestimmung von $g_{\underline{a}}^0(\underline{Q})$ von der Leitungsbandwellenfunktion nur der Radialanteil zu $l = 0$ zu nehmen¹. Tab. 12 zeigt die Entwicklungskoeffizienten $f(\underline{Q})$ der Elektronendichte nach symmetrisierten ebenen Wellen außerhalb der Kugel (siehe (4.57)). Sie sind wiederum über (4.8) berechnet, wobei von den Wellenfunktionen der Ebene-Wellen-Anteil zu nehmen ist, durch den diese außerhalb der Kugel gegeben sind².

- 1 Bei dem von Bohn (15) verwendeten Ansatz für die Wellenfunktionen ist dieser Radialanteil zu $l = 0$:

$$\psi_{\underline{a}}^{00}(r) = \sum_{\underline{n}} A_{\underline{n}00} R_{\underline{n}0}(r) = \sum_{\underline{k}_j} v(\underline{k}, \underline{k}_j) j_0(|\underline{k} + \underline{k}_j| r)$$

- 2 Der Ebene-Wellen-Anteil bei Bohn:

$$EW(\underline{r}) = \sum_{\underline{k}_j} v(\underline{k}, \underline{k}_j) e^{i(\underline{k} + \underline{k}_j) \cdot \underline{r}}$$

Tab. 11 bestätigt, daß die Fouriertransformierte der Elektronendichte für höhere Nachbarn in $\underline{Q}$ in $g_u^0(\underline{Q})$ übergeht. Die Abweichungen bis zur kubischen Schale $(4,0,0) \frac{2\pi}{a_0}$ sind praktisch allein auf den Ebenen-Wellen-Term in (4.57) zurückzuführen. Es muß ja gelten:

$$g_u(\underline{Q}) = g_u^0(\underline{Q}) + f(\underline{Q}) + \text{Terme von den Drehimpulsen} \\ l = 4, 6, \dots$$

Wie der Vergleich von Tab. 11 und Tab. 12 zeigt, ist nur für die ersten kubischen Schalen ein geringer Beitrag der höheren Drehimpulse feststellbar. Dabei ist jedoch zu beachten, daß auf Grund des numerischen Integrationsverfahrens und der Interpolation der Matrixelemente $\langle L_k | e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} | L_k \rangle$ die Genauigkeit für die Elektronendichte nicht besser als 5_{10-4} ist.

Tab. 11 Die Fouriertransformierte der Elektronendichte
Vergleich mit $g_u^0(\underline{Q})$

$\underline{Q}$	$g_u(\underline{Q})$	$g_u^0(\underline{Q})$	$\underline{Q}$	$g_u(\underline{Q})$	$g_u^0(\underline{Q})$
0 0 0	-1.00000	0.07720	4 0 0	-0.01187	-0.01187
1 1 0	0.04255	0.03292	4 1 1	-0.01128	-0.01128
2 0 0	0.01120	0.00877	3 3 0	-0.01128	-0.01128
2 1 1	-0.00342	-0.00368	5 1 0	-0.00921	-0.00921
2 2 0	-0.00950	-0.00957	6 0 0	-0.00712	-0.00712
3 1 0	-0.01193	-0.01194	8 0 0	-0.00381	-0.00381
2 2 2	-0.01237	-0.01256	10 0 0	-0.00208	-0.00208

Tab. 12 Die Entwicklungskoeffizienten $f(\underline{Q})$ von $g_u(\underline{Q})$
nach LKEW außerhalb der Kugel vom Radius r_0

$\underline{Q}$	0 0 0	1 1 0	2 0 0	2 1 1	2 2 0	4 0 0
$f(\underline{Q})$	-1.07730	0.009478	0.002258	0.000097	-0.00011	-0.00002

Wenden wir uns nun dem Integral (4.54) zu. Mit den Zerlegungen (4.55) und (4.56) für $V_{ion,q}$ und $g_{\alpha}(Q)$ erhält man:

$$(4.58) \quad \tilde{F}_{\alpha\beta}(q) = - \int_0^{r_0} d\tau \nabla_{\alpha} V_0(r) \nabla_{\beta} (g_q(\tau) g_{\alpha}^0(\tau)) \\ + \sum_Q (q+Q)_{\alpha} (q+Q)_{\beta} [V_0(q+Q) g_{\alpha}^0(q+Q) - V_{ion}(q+Q) g_{\alpha}^0(q+Q)]$$

Die Größe $g_{\alpha}^0(r)$ berechneten wir analog der Fouriertransformierten als Summe über die besetzten Leitungsbandzustände:

$$(4.59) \quad g_{\alpha}^0(r) = - \frac{2}{N} \sum_{l \text{ bes.}} \psi_{L_l}^*(r) \psi_{L_l}^0(r),$$

wobei $\psi_{L_l}^0(r)$ der Radialanteil der Wellenfunktion zum Drehimpuls $l = 0$ ist (siehe Anmerkung 1, Seite 76).

Die Auswertung des Integrals in (4.58) über die Kugel vom Radius r_0 ist im Anhang 5 beschrieben. Die Summe über die rez. Gittervektoren im zweiten Term von (4.58) konvergiert rasch, da für wachsendes Q die Fouriertransformierten von V_0 und g_{α}^0 in die von $V_{ion,q}$ und g_{α} übergehen. Die numerischen Konvergenzuntersuchungen ergaben, daß der Endwert schon bei 100 bis 200 Q -Vektoren auf 1 Prozent genau erreicht ist.

Tab. 13 zeigt die Ergebnisse für $\tilde{F}_{\alpha\beta}(q)$ und die Differenz $\tilde{F}_{\alpha\beta}(q) - \tilde{F}_{\alpha\beta}(0)$ für drei q auf der Δ -Richtung. Wegen der speziellen Symmetrie der Δ -Richtung gibt es nur zwei unabhängige Komponenten von $\tilde{F}_{\alpha\beta}(q)$. $\tilde{F}_{11}(q)$ gehört zum transversalen Phononenzweig, $\tilde{F}_{33}(q)$ zum longitudinalen. Dabei gilt $\tilde{F}_{11}(q) = \tilde{F}_{22}(q)$. Die restlichen Komponenten sind null.

Neben der exakten Berechnung von $\tilde{F}_{\alpha\beta}(q)$ nach Gleichung

(4.58) untersuchten wir die Konvergenz der Q -Summe in (4.53). Die Ergebnisse in Tab. 13 zeigen, daß bei Summation bis zum Betrag 18 - das entspricht etwa 15 000 rez. Gittervektoren - der exakte Wert erst auf 50 Prozent erreicht ist. Besser wird es natürlich für die Differenz $\tilde{F}_{\alpha\beta}(q) - \tilde{F}_{\alpha\beta}(0)$, die bei Summation bis zum Betrag 18 für $q = (0,0,1)\frac{2\pi}{a_z}$ aber immer noch um fast 20 Prozent vom richtigen Wert abweicht. Dies macht deutlich, daß es auf keinen Fall ausreicht, in (4.53) über einige hundert rez. Gittervektoren zu summieren. Vielmehr ist es unumgänglich, den Beitrag der höheren Bänder zur dynamischen Matrix z.B. nach (4.58) exakt auszuwerten.

Tab. 13 Ergebnisse für $\tilde{F}_{\alpha\beta}(q)$ und $\tilde{F}_{\alpha\beta}(q) - \tilde{F}_{\alpha\beta}(0)$
für $q = (0,0,q)\frac{2\pi}{a_z}$ in Δ -Richtung

$$F \equiv \tilde{F}_{\alpha\alpha}(q) ; \quad D \equiv \tilde{F}_{\alpha\alpha}(q) - \tilde{F}_{\alpha\alpha}(0) ;$$

Bei Auswertung von (4.53) wird über etwa q_{lm} Q -Vektoren bis zum Betrag Q_m summiert;

q		0.25		0.5		1.0	
Q_m	α	F	D	F	D	F	D
6 500	1	-2.8698	-0.0718	-2.9483	-0.1498	-3.0126	-0.2142
	3	-3.5863	-0.7878	-3.3577	-0.5592	-3.0777	-0.2793
8 1100	1	-5.6060	-0.0726	-5.6854	-0.1521	-5.7504	-0.2171
	3	-6.3208	-0.7874	-6.0864	-0.5531	-5.7798	-0.2465
10 2200	1	-8.3865	-0.0798	-8.4729	-0.1656	-8.5524	-0.2451
	3	-9.0995	-0.7923	-8.8673	-0.5598	-8.5554	-0.2482
14 5600	1	-12.6016	-0.0898	-12.6986	-0.1868	-12.8000	-0.2882
	3	-13.3135	-0.8018	-13.0890	-0.5772	-12.7885	-0.2767
18 15500	1	-14.9417	-0.0939	-15.0480	-0.2053	-15.1682	-0.3255
	3	-15.6532	-0.8106	-15.4367	-0.5940	-15.1496	-0.3069
exakt	1	-28.3384	-0.1113	-28.4562	-0.2291	-28.5963	-0.3693
		-29.0513	-0.8242	-28.8496	-0.6226	-28.5963	-0.3693

5. NUMERISCHE ERGEBNISSE

5.1 ÜBERBLICK

Wir berechneten die Phononenfrequenzen von Lithium für vier äquidistante q -Punkte auf der Δ -Richtung mit drei verschiedenen Verfahren.

Verfahren 1:

Wie Roth-Seefrid bestimmten wir f_p über die inverse mikroskopische RPA-DEK und die Ionendichte gemäß Gleichung (4.5):

$$f_p(q+Q) = \sum_{Q'} \left\{ \chi^{-1}(q+Q, q+Q') - \delta_{Q, Q'} \right\} \frac{(q+Q')^2}{|q+Q'|^2} S_{ion}(q+Q')$$

Der elektronische Anteil zur dynamischen Matrix ist dann über (4.4) und (4.6) gegeben:

$$D_{\alpha\beta}^{(E)}(q) = F_{\alpha\beta}^{(E)}(q) - F_{\alpha\beta}^{(E)}(0)$$

$$F_{\alpha\beta}^{(E)}(q) = \frac{4\pi e^2}{V_z} \sum_Q \frac{(q+Q)_\alpha}{|q+Q|} S_{ion}(q+Q) f_p(q+Q)$$

Verfahren 2:

Die Größe $f_p(q+Q)$ wird über Gleichung (4.11) berechnet, wobei die schlecht konvergente Q' -Summe beim Verfahren 1 durch die exakte Berechnung des Matrixelementes von $\nabla_p V_{ion}$ beseitigt wird. Es gilt:

$$f_p(q+Q) = \sum_{Q'} \chi^{-1}(q+Q, q+Q') \pi_p(q+Q')$$

mit

$$\pi_p(q+Q) = -\frac{2}{N} \sum_{\substack{n'n \\ k}} \frac{\langle n'k+q | e^{i(q+Q') \cdot r} | nk \rangle}{|q+Q'|} \cdot \frac{f_{n'k+q} - f_{nk}}{E_{n'k+q} - E_{nk}} \\ = \langle n'k+q | -i \nabla_p V_{ion} | nk \rangle$$

Die dynamische Matrix wird aus f_p wie beim Verfahren 1 bestimmt, wobei wie dort nur über soviel Q -Vektoren summiert werden kann, wie der Rang der DEK-Matrix ist. Der Einfluß der höheren Bänder wird im Gegensatz zum Verfahren 3 nicht berücksichtigt.

Verfahren 3:

f_p und die dynamische Matrix werden nach dem im Abschnitt 4.4 beschriebenen Verfahren berechnet.

Die Rechnungen führten wir bei allen drei Verfahren in Abhängigkeit von der Zahl der Leitungsbänder und vom Rang der zu invertierenden DEK-Matrix durch. Wir berücksichtigten 4, 7, 11 und 15 Leitungsbänder und invertierten die DEK vom Rang 19, 55 und 87.

In Abschnitt 5.2 untersuchen wir die DEK und ihre Inverse. Es wird u.a. die Frage diskutiert, wie stark die inverse DEK für kleine Q und Q' vom Rang der invertierten endlichen DEK-Matrix abhängt. In 5.3 gehen wir auf die Ergebnisse für $f(q+Q)$ nach den drei Verfahren ein. Die Ergebnisse für die Phononenfrequenzen werden in Abschnitt 5.4 betrachtet. Außerdem beschreiben wir ein Verfahren, wie durch Interpolation der fouriertransformierten Leitungselektronendichte $S_a(Q)$ das ganze Phononenspektrum von Lithium gut wieder-

gegeben werden kann.

5.2 ERGEBNISSE FÜR DIE RPA - DEK UND IHRE INVERSE

Tab. 14 zeigt die Abhängigkeit der mikroskopischen RPA-DEK (4.3) von der Zahl der berücksichtigten Leitungsbänder. Für höhere Nachbarn in $\underline{Q}$ und $\underline{Q}'$ würden diese Untersuchungen mit 4, 7, 11 und 15 Bändern Konvergenz vortauschen, da die DEK für solche $\underline{Q}$ und $\underline{Q}'$ im wesentlichen durch noch höhere Bänder bestimmt ist, während die 15 Zustände, die wir maximal berücksichtigen können, nur einen relativ kleinen Beitrag liefern. Wir beschränkten uns daher in Tab. 14 auf kleine $\underline{Q}$ und $\underline{Q}'$. In den beiden folgenden Abschnitten werden wir sehen, daß bei unsrem neuen Verfahren zur Berechnung der Phononenfrequenzen (Verfahren 3) die inverse DEK praktisch nur für die nächsten Nachbarn in $\underline{Q}$ und $\underline{Q}'$ benötigt wird. Die typischen Ergebnisse in Tab. 14 zeigen, daß die 15 Bänder ausreichen, um die DEK für diese $\underline{Q}$, $\underline{Q}'$ auf wenige Prozent genau zu bestimmen.

Dasselbe Verhalten zeigt die inverse DEK in Abhängigkeit von der Zahl der Bänder. Nach Tab. 15 erhält man ausreichende Konvergenz für kleine Vektoren $\underline{Q}$, $\underline{Q}'$. Zum Vergleich ist auch die inverse Lindhard-DEK für das freie Elektronengas angegeben (43). Die Werte stammen aus der Arbeit von Roth-Seefrid (19). In Spalte 5 stehen die numerischen Ergebnisse von Roth-Seefrid für den Vierbandkomplex und eine invertierte DEK vom Rang 87. Die Abweichungen zu unseren Ergebnissen für den Vierbandkomplex dürften auf die unterschiedlichen Interpolationsmethoden für Energien und Matrixelemente zurückzuführen sein. Wie in Kapitel 3 erwähnt, zeigt das von Roth-Seefrid verwendete Energieinterpolationsverfahren we-

sentlich größere Fehler als das von uns verwendete k-p-Verfahren. Über die Matrixelemente kann quantitativ nichts gesagt werden, da Vergleichsmöglichkeiten in der Arbeit von Roth-Seefrid fehlen.

Tab. 16 zeigt, wie wenig die inverse DEK vom Rang der invertierten DEK-Matrix abhängt, solange $\underline{Q}$ und $\underline{Q}'$ kleine Vektoren sind. Die Werte ändern sich minimal, wenn man den Rang von 19 auf 87 erhöht, also vervierfacht.

Tab. 14 Die RPA-DEK $\mathcal{K}(\underline{q}+\underline{Q}, \underline{q}+\underline{Q}')$ in Abhängigkeit von der Zahl der Bänder.

$$\underline{q} = (00q) \frac{2\pi}{a_0}; \quad \underline{Q} \text{ und } \underline{Q}' \text{ in } \left[\frac{2\pi}{a_0}\right];$$

q	$\underline{Q}$	$\underline{Q}'$	4 Bänder	7 Bänder	11 Bänder	15 Bänder
0.25	0 0 0	0 0 0	20.8	20.8	20.8	20.8
0.25	0 0 0	1 1 0	-0.107	-0.107	-0.107	-0.108
0.25	0 0 0	1 0 -1	-0.284	-0.281	-0.282	-0.283
0.25	1 1 0	1 1 0	1.05	1.08	1.10	1.12
0.25	1 1 0	1 0 -1	-0.0118	-0.0154	-0.0161	-0.0169
0.25	1 1 0	0 -1 -1	-0.00383	-0.00342	-0.00214	-0.000527
0.50	0 0 0	0 0 0	4.86	4.89	4.89	4.89
0.50	0 0 0	1 1 0	-0.0454	-0.0467	-0.0469	-0.0471
0.50	0 0 0	1 0 -1	-0.158	-0.151	-0.153	-0.154
0.50	1 1 0	1 1 0	1.03	1.06	1.08	1.09
0.50	1 1 0	1 0 -1	-0.0144	-0.0180	-0.0189	-0.0192
0.50	1 1 0	0 -1 -1	-0.00355	-0.00313	-0.000444	0.000372
1.00	0 0 0	0 0 0	1.57	1.65	1.67	1.67
1.00	0 0 0	1 1 0	-0.00796	-0.0116	-0.0129	-0.0132
1.00	0 0 0	1 0 -1	-0.110	-0.104	-0.103	-0.103
1.00	1 1 0	1 1 0	1.01	1.02	1.03	1.04
1.00	1 1 0	1 0 -1	-0.00758	-0.0114	-0.0127	-0.0129
1.00	1 1 0	0 -1 -1	-0.000347	-0.00335	-0.000477	-0.000147

Tab. 15 Inverse RPA-DEK in Abhängigkeit von der Zahl der Bänder. Vergleich mit der inversen Lindhard-DEK und den Ergebnissen von Roth-Seeffrid.
 $q = (ooq) \frac{2\pi}{a_0}$; Q und Q' in $[\frac{2\pi}{a_0}]$; R-S: Roth-Seeffrid;

					Bänder:			
q	Q	Q'	Lindh.	R-S	4	7	11	15
0.5	0 0 0	0 0 0	0.2418	0.2448	0.210	0.208	0.208	0.208
1.0	0 0 0	0 0 0	0.6182	0.6924	0.653	0.616	0.611	0.611
1.0	1 0 -1	1 0 -1	0.6182	0.7745	0.658	0.620	0.615	0.614
0.5	1 0 -1	1 0 -1	0.6967	0.8597	0.758	0.723	0.712	0.710
0.5	1 1 0	1 1 0	0.9077	0.9766	0.967	0.945	0.925	0.915
1.0	1 1 0	1 1 0	0.9489	0.9936	1.00	0.984	0.968	0.960
0.5	1 0 1	1 0 1	0.9566	0.9945	1.00	0.990	0.980	0.971
1.0	1 0 1	1 0 1	0.9821	0.9992	1.00	1.00	0.998	0.996
0.5	0 0 0	1 0 -1	-----	-----	0.0285	0.0256	0.0254	0.0253
0.5	0 0 0	1 0 1	-----	-----	0.00359	0.00436	0.00463	0.00464
0.5	1 1 0	1 0 -1	-----	-----	0.0127	0.0143	0.0143	0.0143
0.5	1 1 0	0 -1 -1	-----	-----	0.00499	0.00448	0.00243	0.00182
1.0	0 0 0	1 0 -1	-----	-----	0.0553	0.0446	0.0434	0.0433
1.0	0 0 0	1 0 1	-----	-----	0.00007	0.00125	0.00182	0.0202
1.0	1 1 0	1 0 -1	-----	-----	0.00585	0.00827	0.00873	0.00879
1.0	1 1 d	0 -1 -1	-----	-----	0.00123	0.00338	0.00146	0.00123

Tab. 16 Abhängigkeit der inversen DEK vom Rang der invertierten DEK-Matrix.
 DEK für 11 Bänder; q , Q und Q' wie Tab. 15;

q	Q	Q'	Rang: 13	19	55	87	$K(q+Q, q+Q')$
0	1 1 0	1 1 0	0.903	0.904	0.904	0.904	1.11
0	1 1 0	1 0 -1	0.00895	0.00895	0.00897	0.00897	-0.0105
0	1 1 0	0 -1 -1	0.00405	0.00406	0.00405	0.00405	-0.00449
0	1 1 0	0 0 2	-----	0.00146	0.00146	0.00146	-0.00153
0	2 0 0	2 0 0	-----	0.993	0.993	0.993	1.01
0	1 1 0	-2 -1 1	-----	-----	-0.00105	-0.00105	0.00116
0	1 1 0	0 -2 -2	-----	-----	-0.000522	-0.000522	0.000573
0	2 1 1	0 -2 -2	-----	-----	0.000028	0.000028	-0.00003
1	0 0 0	0 0 0	0.611	0.611	0.611	0.611	1.67
1	0 0 0	1 1 0	0.00875	0.00876	0.00877	0.00878	-0.0129
1	1 1 0	1 1 0	0.968	0.968	0.968	0.968	1.03
1	1 1 0	0 0 2	-----	0.000321	0.000320	0.000320	-0.00032
1	0 0 -2	0 0 -2	-----	0.618	0.619	0.619	1.64
1	1 1 0	-2 -1 1	-----	-----	0.000015	0.000015	-0.00004
1	1 1 0	0 -2 -2	-----	-----	-0.00050	-0.00050	0.00050
1	2 0 0	0 2 2	-----	-----	0.000024	0.000024	-0.00002

5.3 ERGEBNISSE FÜR DIE GRÖSSE $f_p(q+Q)$ NACH DEN DREI VERFAHREN

DIE 'ELEKTRONENDICHTEN'

Tab. 17 zeigt in typischen Beispielen die Abhängigkeit der Größe $f_p(q+Q)$ von der Zahl der berücksichtigten Bänder für die drei in 5.1 beschriebenen Verfahren. Erwartungsgemäß ist f_p bei allen Berechnungsmethoden bereits durch die ersten 4 bzw. 7 Bänder bestimmt, falls $q+Q$ ein kleiner Vektor ist. Bei unserem neuen Verfahren (3) erhält man auch für größere $q+Q$ eine deutliche Konvergenz, im Gegensatz zu Verfahren 2, bei dem zwar die schlecht konvergenten Q -Summen im Ortsraum ausgewertet werden, aber der Beitrag der höheren Bänder nicht wie bei 3 berücksichtigt ist.

Das Verfahren 1, das auch von Roth-Seefrid benutzt wurde, läßt sich mit 2 und 3 nicht so einfach vergleichen, da die Summen über die rez. Gittervektoren nicht auskonvergiert sind. Man erhält, wie Tab. 17 zeigt, für viele Vektoren $q+Q$ sogar das falsche Vorzeichen. Wir stellten dieses Verhalten bereits bei der Diskussion der Summenregel in Abschnitt 4.3 fest.

Tab. 18 zeigt die interessanten Ergebnisse für die Abhängigkeit von f_p vom Rang der zu invertierenden DEK-Matrix. Es ist offensichtlich, daß das von Roth-Seefrid verwendete Verfahren 1 bei einem Rang 87 nicht auskonvergiert ist. Zwar nähern sich die Werte mit wachsendem Rang den entsprechenden aus den Verfahren 2 und 3, nach den Untersuchungen in den Abschnitten 4.2 und 4.3 wäre jedoch eine DEK-Matrix vom Rang über tausend notwendig, um einigermaßen richtige Ergebnisse zu erhalten. Insbesondere sieht man an den Beispielen von Tab. 18, daß die Verfahren 2 und 3 mit einer DEK vom Rang kleiner als hundert auskommen.

Bei Verfahren 3 konnte der Beitrag der höheren Bänder zu der Größe $f_p(\underline{q}+\underline{Q})$ explizit berechnet werden. Er ist nach (4.52) durch

$$f_p^g(\underline{q}+\underline{Q}) = \frac{(\underline{q}+\underline{Q})_p}{|\underline{q}+\underline{Q}|} g_{\underline{Q}}^g(\underline{q}+\underline{Q})$$

gegeben. Den Restanteil zu f_p bezeichnen wir mit δf_p :

$$\delta f_p(\underline{q}+\underline{Q}) := f_p(\underline{q}+\underline{Q}) - f_p^g(\underline{q}+\underline{Q})$$

Tab. 19 zeigt nun die Größenordnung dieser beiden Anteile an f_p . Wie wir in Abschnitt 4.4 voraussagten, ist $\delta f_p(\underline{q}+\underline{Q})$ nur für kleine Vektoren $\underline{q}+\underline{Q}$ wesentlich. Für größere Vektoren ist es dahingegen vernachlässigbar gegen f_p^g . Dies bestätigt, daß es bei Verfahren 3 genügt, eine DEK von relativ kleinem Rang zu invertieren.

In der ersten Spalte von Tab. 19 ist noch die Größe $f_p^i(\underline{q}+\underline{Q})$ angegeben. Dieses f_p^i berechneten wir auf die folgende Weise aus der fouriertransformierten Leitungselektronendichte $g_{\underline{Q}}(\underline{Q})$:

Wegen des s-Charakters der Leitungselektronen von Lithium hängt $g_{\underline{Q}}(\underline{Q})$ im wesentlichen nur vom Betrag von $\underline{Q}$ ab (vergleiche Abschnitt 4.4.5). Wir fassen daher $g_{\underline{Q}}$ als eindimensionale Funktion von der Variablen p mit $p = |\underline{Q}|$ auf. $g_{\underline{Q}}(p)$ ist dann in diskreten Punkten gegeben, die jedoch für große p sehr dicht liegen. Diese Funktion $g_{\underline{Q}}(p)$, die an den Stützwerten $p_1 = |\underline{Q}_1|$ vorgegeben ist, interpolierten wir mit kubischen 'Spline-Parabeln' ¹.

1 Ein Standard-Interpolationsverfahren, bei dem die interpolierte Kurve zwischen den Stützwerten durch kub. Parabeln gegeben ist, wobei die Krümmung minimalisiert wird.

Für große p liegt die interpolierte Elektronendichte $g_{\alpha}^i(p)$ wegen der relativ dicht liegenden Beträge der kubischen Schalen Q und dem glatten Verlauf von $g_{\alpha}(Q)$ für große Q praktisch fest (vergleiche Tab. 11, Seite 77). Es ist dann identisch mit dem im Abschnitt 4.4.5 eingeführten $g_{\alpha}^0(Q)$. Anders ist es im Bereich zwischen dem 0.ten und 1.ten Nachbarn, d.h. zwischen $p = 0$ und $p = \sqrt{2} \frac{2\pi}{a_0}$. Die Willkür für die Interpolation in diesem Intervall benutzen wir, um die Phononenfrequenzen, die man über die Größe

$$f_p^i(q+Q) := \frac{(q+Q)_p}{|q+Q|} g_{\alpha}^i(|q+Q|)$$

erhält, an das Experiment anzupassen. Dies gelang uns durch Variation von drei weiteren Stützwerten zwischen dem 0.ten und 1.ten Nachbarn in Q . Wie wir im nächsten Abschnitt 5.4 sehen werden, erhält man für die Phononenfrequenzen auf allen hochsymmetrischen Richtungen sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Tab. 19 kann man entnehmen, wie gut das durch Interpolation gewonnene $f_p^i(q+Q)$ mit dem über Verfahren 3 berechneten f_p übereinstimmt. Noch interessanter hierzu ist die graphische Darstellung in Abb. 4. Eine g_{α}^i entsprechende 'Elektronendichte' erhält man nämlich, wenn man die Größen $f_p(q+Q)$ aus den drei Verfahren mit dem normierten Vektor $(q+Q)^0$ verjüngt. Es gilt ja

$$(5.1) \quad g_{\alpha}^i(q+Q) = \sum_p \frac{(q+Q)_p}{|q+Q|} f_p^i(q+Q)$$

und analog definieren wir 'Elektronendichten' zu den drei Verfahren:

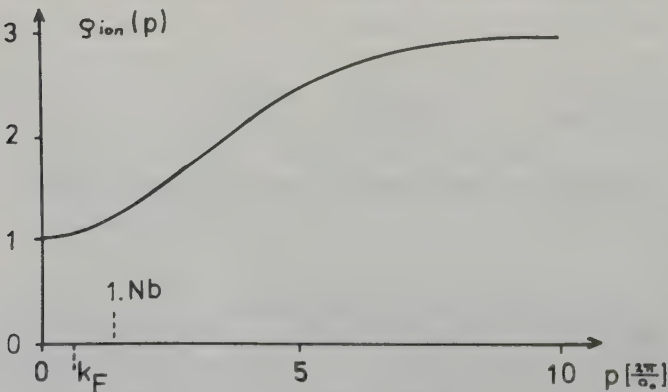
$$(5.2) \quad g_{\alpha}^v(q+Q) := \sum_p \frac{(q+Q)_p}{|q+Q|} f_p^v(q+Q) \quad v = 1, 2, 3$$

Diese 'Elektronendichten' werden in Abb. 4 mit der interpolierten Elektronendichte ρ_i^a verglichen.

Es zeigt sich deutlich, daß die mit Verfahren 3 berechneten Werte sehr gut mit der durch Interpolation gewonnenen 'Elektronendichte' übereinstimmen, daß Verfahren 2 besonders für größere q abweicht und daß das von Roth-Seefrid verwendete Verfahren 1 völlig daneben liegende Werte liefert. Insbesondere sieht man, daß das Verfahren 1 den Nulldurchgang nicht richtig wiedergibt und daß der Wert beim 1.ten Nachbarn das falsche Vorzeichen hat.

Zur Berechnung der dynamischen Matrix aus der Größe $f_p(q+Q)$ benötigt man die Fouriertransformierte der Ionenladungsdichte $\rho_{ion}(p)$. Sie wurde aus den Rumpfbandwellenfunktionen gemäß Gleichung (4.8) berechnet, wobei noch die Kernladungszahl $Z = 3$ zu addieren ist. Wegen der k -Unabhängigkeit des Rumpfbandes genügt es, in (4.8) über den Punkt $k = 0$ zu 'summieren'.

Abb. 3 Die Ionenladungsdichte von Lithium



Tab. 17 Abhängigkeit von $f_{\beta}(q+Q)$ von der Zahl der Bänder.

v: Verfahren 1,2 und 3;

Rang der invertierten DEK-Matrix: 87 ;

$q = (00q)\frac{2\pi}{a_s}$; Q in $[\frac{2\pi}{a_s}]$;

q	Q	β	v	Bänder:			
				4	7	11	15
0.25	0 0 0	3	1	-0.96204	-0.96024	-0.95985	-0.95996
			2	-0.90117	-0.90216	-0.90187	-0.90150
			3	-0.88454	-0.88538	-0.88606	-0.88664
0.50	0 0 0	3	1	-0.80826	-0.80214	-0.80146	-0.80155
			2	-0.61817	-0.62297	-0.62472	-0.62471
			3	-0.57382	-0.57507	-0.57557	-0.57592
0.75	0 0 0	3	1	-0.56663	-0.56408	-0.56280	-0.56236
			2	-0.32092	-0.32319	-0.33270	-0.33539
			3	-0.22077	-0.20577	-0.20390	-0.20330
1.00	0 0 0	3	1	-0.33092	-0.35732	-0.35857	-0.35812
			2	-0.12417	-0.11085	-0.12373	-0.12926
			3	-0.02118	0.00694	0.01792	0.02024
0.50	1 0-1	1	1	-0.18929	-0.21124	-0.21541	-0.21429
			2	0.03759	0.03512	0.02124	0.01310
			3	0.01804	0.04840	0.06368	0.06700
1.00	2 0-2	1	1	0.00421	0.00514	0.00581	0.00574
			2	0.00083	0.00036	0.00334	0.00654
			3	0.00188	0.00141	0.00121	0.00043
0.50	2 0 0	1	1	0.00469	0.00515	0.00485	0.00311
			2	-0.00122	-0.00265	0.00852	0.01307
			3	0.00583	0.00743	0.00727	0.00590
1.00	0 0 2	3	1	0.00271	0.00301	0.00325	0.00331
			2	0.00097	0.00086	-0.00061	-0.00140
			3	-0.00954	-0.01023	-0.00999	-0.00980
0.50	2 0 2	1	1	0.00147	0.00169	0.00185	0.00199
			2	-0.00047	-0.00076	-0.00171	-0.00277
			3	-0.00764	-0.00755	-0.00729	-0.00715

Tab. 18 Abhängigkeit von $f_p(q+Q)$ vom Rang der zu invertierenden DEK-Matrix.

v: Verfahren 1,2 und 3 ;

In der DEK werden 15 Bänder berücksichtigt ;

$q = (ooq) \frac{2\pi}{a_0}$; Q in $[\frac{2\pi}{a_0}]$;

q	Q	β	v	Rang:			
				19	43	55	87
0.25	0 0 0	3	1	-0.97081	-0.96696	-0.96511	-0.95996
			2	-0.90152	-0.90152	-0.90152	-0.90150
			3	-0.88666	-0.88664	-0.88664	-0.88664
0.50	0 0 0	3	1	-0.82594	-0.81777	-0.81407	-0.80155
			2	-0.62476	-0.62474	-0.62473	-0.62471
			3	-0.57596	-0.57591	-0.57591	-0.57591
0.75	0 0 0	3	1	-0.58788	-0.58034	-0.57335	-0.56236
			2	-0.33539	-0.33541	-0.33540	-0.33539
			3	-0.20320	-0.20328	-0.20329	-0.20330
1.00	0 0 0	3	1	-0.39125	-0.38356	-0.38016	-0.35812
			2	-0.12930	-0.12937	-0.12945	-0.12926
			3	0.02038	0.02026	0.02029	0.02026
1.00	1 0-1	1	1	-0.41598	-0.37618	-0.36184	-0.33294
			2	-0.09353	-0.09318	-0.09139	-0.09303
			3	0.01781	0.01771	0.01771	0.01768
0.50	1 0-1	1	1	-0.27848	-0.24970	-0.23919	-0.21429
			2	0.01293	0.01298	0.01300	0.01310
			3	0.06711	0.06704	0.06703	0.06702
0.50	0 0-2	3	1	0.07702	0.05884	0.05284	0.04462
			2	-0.06801	-0.06814	-0.06817	-0.06820
			3	-0.02836	-0.02837	-0.02837	-0.02843
0.50	2 0 0	3	1	0.00245	0.00203	0.00233	0.00279
			2	0.00317	0.00316	0.00316	0.00317
			3	0.00208	0.00581	0.00581	0.00581
1.00	2 1-1	1	1	-----	0.00475	0.00495	0.00426
			2	-----	0.00566	0.00566	0.00566
			3	-----	0.00044	0.00044	0.00044

Tab. 19 Vergleich von $f_{\beta}^E(q+Q)$ mit $\delta f_{\beta}(q+Q)$ und $f_{\beta}^i(q+Q)$.

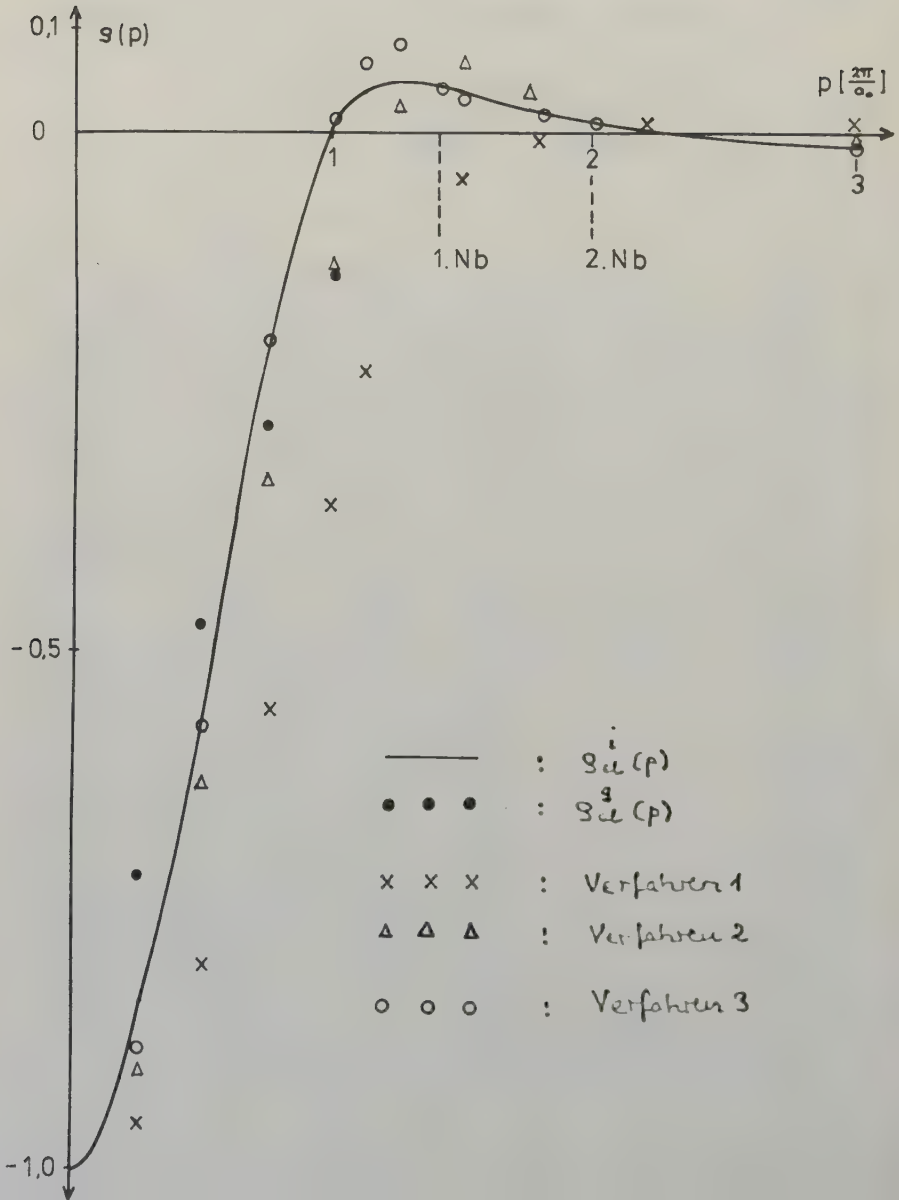
$f_{\beta}(q+Q) = : f_{\beta}^E(q+Q) + \delta f_{\beta}(q+Q)$ wird mit Verfahren 3 berechnet;

DEK vom Rang 87 mit 15 Bändern ;

$q = (00q) \frac{2\pi}{a_0}$; Q in $[\frac{2\pi}{a_0}]$;

q	Q	f_{β}^i		f_{β}^E		δf_{β}	
		$\beta = 1$	$\beta = 3$	$\beta = 1$	$\beta = 3$	$\beta = 1$	$\beta = 3$
0.25	0 0 0	0.0	-.86126	0.0	-.71699	0.0	-.16965
0.50	0 0 0	0.0	-.54342	0.0	-.47873	0.0	-.09719
0.75	0 0 0	0.0	-.19422	0.0	-.28521	0.0	0.08191
1.00	0 0 0	0.0	0.00800	0.0	-.13644	0.0	0.15668
1.00	1 0-1	0.00800	0.0	-.13644	0.0	0.15411	-.00042
0.50	1 0-1	0.03509	-.01755	-.08201	0.04101	0.14902	-.05251
0.25	1 0-1	0.03937	-.02953	-.02861	0.02146	0.10160	-.05887
0.25	1 0 1	0.01958	0.02447	0.01930	0.02412	-.00387	0.00024
0.50	1 0 1	0.01131	0.01697	0.02070	0.01035	-.00351	-.00355
1.00	1 0 1	0.00108	0.00216	0.00191	0.00382	-.00166	-.00339
1.00	2 0-2	0.00216	-.00108	0.00381	-.00191	-.00338	0.00166
0.50	2 0-2	-.00362	0.00271	-.00141	0.00106	-.00317	0.00163
1.00	2 0 0	0.00216	0.00108	0.00381	0.00191	-.00367	-.00166
0.25	3 0-1	-.01115	0.00279	-.00982	0.00245	-.00145	-.00006
0.25	3 0 1	-.01116	-.00465	-.01073	-.00447	-.00077	-.00061
0.5	3 0-1	-.01107	0.00184	-.00880	0.00147	-.00203	0.00018
0.5	3 0 1	-.01099	-.00550	-.01026	-.00513	-.00083	-.00038

Abb. 4 Die 'Elektronendichten'.



5.4 DER ELEKTRONISCHE BEITRAG ZUR DYNAMISCHEN MATRIX DIE PHONONENFREQUENZEN

Die Tabellen 20 bis 23 enthalten die Ergebnisse für den Beitrag der Leitungselektronen zur dynamischen Matrix sowie für die Phononenfrequenzen mit dem Verfahren 3. Die Rechnungen wurden für 4, 7, 11 und 15 Bänder und eine invertierte DEK vom Rang 19, 55 und 87 durchgeführt.

Da wir nur $\underline{q}$ -Vektoren in Δ -Richtung betrachten, ist der elektronische Beitrag zur dynamischen Matrix durch die beiden Eigenwerte von $D_{\alpha\beta}^{(E)}(\underline{q})$ gegeben.

$$(5.3) \quad \det (D_{\alpha\beta}^{(E)}(\underline{q}) - M \omega_E^2(\underline{q}) \delta_{\alpha\beta}) = 0$$

Der eine Eigenwert gehört zu einer longitudinalen, der andere zu einer transversalen Gitterschwingung. Sowohl ω_E als auch die Phononenfrequenzen ω sind in Einheiten der Plasmafrequenz ω_{pl} angegeben;

$$(5.4) \quad \omega_{pl}^2 = \frac{4\pi e^2}{M v_z}.$$

Dabei berechnet sich die Phononenfrequenz wie folgt aus dem Beitrag der Elektronen und der Coulombfrequenz:

$$(5.5) \quad \omega(\underline{q})_{L,T} = \sqrt{\omega_E^2(\underline{q})_{L,T} + \omega_C^2(\underline{q})_{L,T}}$$

$\omega_C^2(\underline{q})$ ist der Beitrag der nackten Ion-Ion-Wechselwirkung

zur dynamischen Matrix. Für Lithium entnehmen wir die Werte der Arbeit von Toya (3,4). Sie sind in Tab. 20 in Einheiten der Plasmafrequenz angegeben.

In der letzten Zeile der Tabellen 20 bis 23 ist jeweils der Fehler der berechneten Phononenfrequenz gegenüber dem gemessenen Ergebnis in Prozent angegeben. Tab. 21 zeigt, daß die mit unserem neuen Verfahren (3) bestimmten Frequenzen bereits für 7 Bänder und einer DEK vom Rang 55 recht gut mit dem Experiment übereinstimmen. Nur bei $q = 0.25$ ist der Fehler im transversalen Zweig 33%, in allen anderen Fällen jedoch unter 15%. Obwohl bei dem Verfahren 3 der Beitrag der höheren Bänder zur dynamischen Matrix aufsummiert werden konnte, zeigt die Abhängigkeit der Phononenfrequenzen von der Bandzahl, daß man über 10 bis 20 Bänder summieren müßte, um Konvergenz in den Bandsummen zu erreichen. Dies entspricht auch den Untersuchungen in Abschnitt 4.4.3, wo wir feststellten, daß, abhängig von q , der Term

$$T_1 = (E_{n\frac{1}{2}} - E_{n\frac{1}{2}+q}) < n\frac{1}{2} + q | g(r) | n\frac{1}{2} >$$

etwa ab dem 10.ten bis 20.ten Band überwiegt. Den Beitrag dieses Termes zur dynamischen Matrix konnten wir ja exakt bestimmen.

Ähnlich verhält es sich mit der Abhängigkeit der Phononenfrequenzen vom Rang der DEK-Matrix. Die Tabellen 20 bis 23 zeigen, daß man schon relativ gute Ergebnisse mit einer 19 mal 19 DEK erhält. Will man jedoch Konvergenz bezüglich des Ranges der DEK erreichen, so muß man 100 bis 200 rez. Gittervektoren Q , Q' berücksichtigen. Dies wäre aber nur dann sinnvoll, wenn man auch alle anderen Fehlerquellen bei der Berechnung des elektronischen Beitrages zur dynamischen Matrix beseitigen würde. Wir kommen hierauf noch im Abschnitt 5.5 zurück.

Tab. 24 zeigt das Quadrat der Phononenfrequenzen nach Verfahren 1 mit vier Leitungsbändern und einer DEK vom Rang 87. Diese Ergebnisse sind direkt vergleichbar mit den Rechnungen von Roth-Seefrid (19), der ja dieses Verfahren für einen Vierbandkomplex benutzte. Die Abweichungen sind auf die unterschiedlichen Interpolationsverfahren für Energien und Wellenfunktionen zurückzuführen. Außerdem definierte Roth-Seefrid den Vierbandkomplex nach einem anderen Kriterium. Er benötigte für das Interpolationsverfahren mit Wannierfunktionen einen in sich geschlossenen Bandkomplex, während wir einfach in jedem $\underline{k}$ -Punkt die vier untersten Energien wählten.

Den Tabellen 24 und 25 kann man entnehmen, wie das Quadrat der Phononenfrequenzen mit Verfahren 1 von der Zahl der Bänder und dem Rang der DEK-Matrix abhängt. Entgegen den Voraussetzungen von Roth-Seefrid stellt man fest, daß bei festgehaltenem Rang die Ergebnisse noch schlechter werden, wenn man mehr Bänder berücksichtigt. Der Grund liegt in den nicht auskonvergierten $\underline{Q}$ -Summen. Dies wird deutlich, wenn man die Abhängigkeit der Frequenzquadrate vom Rang der DEK-Matrix betrachtet. Unsere Voraussage in Abschnitt 4.3, daß man eine DEK vom Rang größer als tausend braucht, um Ergebnisse in der richtigen Größenordnung zu erhalten, wird mit den Werten in den beiden Tabellen plausibel.

Die Tabellen 26, 27 und 28 zeigen die analogen Untersuchungen für das Verfahren 2, bei dem die Matricelemente $\langle n' \underline{k} + \underline{q} | -i \nabla_{\underline{p}} V_{ion} | n \underline{k} \rangle$ zum Teil im Ortsraum ausgewertet werden. Im Gegensatz zu Verfahren 1 werden die Ergebnisse für die Frequenzen besser, wenn man bei festgehaltenem Rang der DEK die Zahl der Bänder erhöht. Der Grund liegt darin, daß die $\underline{Q}$ -Summen bei einer DEK vom Rang 87 bereits weitgehend auskonvergiert sind. Das bedeutet allerdings nicht, daß es beim Verfahren 2 genügt, eine kleine endliche DEK zu invertieren. Dieses Verfahren ist nur hinreichend, um die Größe $f_{\underline{\beta}}(\underline{q} + \underline{Q})$ für kleine $\underline{q} + \underline{Q}$ -

Vektoren mit einer kleinen endlichen DEK zu berechnen. Für große $\underline{q}+\underline{Q}$ braucht man, wie wir auch in 5.3 sahen, eine entsprechend größere DEK. Aus diesem Grund zeigen die Phononenfrequenzen auch eine relativ starke Abhängigkeit vom Rang der DEK. Sie sind ja nicht allein durch $f_P(\underline{q}+\underline{Q})$ für kleine $\underline{q}+\underline{Q}$ -Vektoren bestimmt, sondern, wie die Überlegungen in Abschnitt 4.4.5 ergaben, ganz wesentlich durch diese Größe für große $\underline{q}+\underline{Q}$.

Die Abbildungen 5 und 6 zeigen die Quadrate der experimentellen Phononenfrequenzen (1) und der Coulombfrequenzen (3, 4) auf den hochsymmetrischen Richtungen Δ, Σ, Λ und F.

In Abb. 7 sind die Ergebnisse für die Phononenfrequenzen mit der interpolierten Elektronendichte gegen die experimentellen Werte aufgetragen (vergleiche Abschnitt 5.3). Es ist zu beachten, daß offenbar durch einen Ansatz

$$f_P^i(\underline{q}+\underline{Q}) = \frac{(\underline{q}+\underline{Q})_P}{|\underline{q}+\underline{Q}|} S_{el}^i(\underline{q}+\underline{Q})$$

mit einem vom Betrag von $\underline{q}+\underline{Q}$ abhängigen $S_{el}^i(\underline{q}+\underline{Q})$ die Phononenfrequenzen von Lithium gut wiedergegeben werden können.

In Abb. 8 werden die numerischen Ergebnisse mit unserem neuen Verfahren (3) für $\underline{q}$ in Δ -Richtung graphisch mit den experimentellen Frequenzen verglichen. Wir betrachten dabei die berechneten Werte für 11 Bänder und eine DEK vom Rang 87 (siehe Tab. 22)¹. Im folgenden Abschnitt werden wir uns kritisch mit den numerischen Rechnungen nach Verfahren 3 auseinandersetzen und Verbesserungsmöglichkeiten diskutieren.

1 Die Werte für 15 Bänder sind aus den in Abschnitt 4.3, Seite 47 erwähnten Gründen nicht so zuverlässig.

Tab. 20 Der elektronische Beitrag zur dynamischen Matrix und die Phononenfrequenzen für vier q -Punkte auf der Δ -Richtung.

Verfahren 3 mit 4 Bändern.

ω_{exp} : experimentelle Frequenz
 ω_E^2 : elektr. Beitrag zur dyn. Matrix
 ω : berechnete Frequenz
 ω_C : Coulombfrequenz
 F : Fehler der Phononenfrequenz in %
 Die Frequenzen sind in Einheiten von ω_{pl}
 R : Rang der DEK-Matrix
 $q = (00q) \frac{2\pi}{a_0}$

	q	longitudinal				transversal			
		0.25	0.50	0.75	1.00	0.25	0.50	0.75	1.00
R	ω_{exp}	.233	.375	.468	.515	.192	.380	.495	.515
87	ω_E^2	-.936	-.652	-.310	-.178	-.028	-.066	-.143	-.176
	ω	-.009	.258	.385	.395	.090	.272	.357	.397
	F	----	31.2	17.7	23.4	53.0	28.3	27.9	22.9
55	ω_E^2	-.920	-.636	-.279	-.133	-.006	-.029	-.096	-.131
	ω	.082	.288	.424	.447	.173	.334	.418	.450
	F	64.6	23.3	9.3	13.2	9.7	12.0	15.6	12.7
19	ω_E^2	-.902	-.627	-.253	-.106	.016	.008	-.068	-.103
	ω	.158	.303	.305	.477	.229	.385	.203	.480
	F	32.2	19.1	32.0	7.4	19.2	1.3	9.0	6.9
	ω_C^2	.927	.719	.459	.333	.036	.141	.271	.333

Tab. 21 Wie Tab. 20 - Verfahren 3 mit 7 Bändern

R	q	long.				transv.			
		0.25	0.50	0.75	1.00	0.25	0.50	0.75	1.00
87	ω_E^1	-.903	-.637	-.289	-.117	.002	-.018	-.085	-.116
	ω	.156	.286	.411	.466	.196	.350	.431	.406
	F	33.3	23.6	12.1	9.6	2.3	7.9	12.9	9.5
55	ω_E^1	-.882	-.618	-.251	-.057	.030	.028	-.024	-.057
	ω	.213	.317	.411	.525	.211	.410	.500	.520
	F	8.8	15.4	2.6	2.0	33.7	7.9	0.3	2.1
19	ω_E^1	-.856	-.602	-.228	-.025	.057	.068	.006	-.024
	ω	.262	.342	.480	.555	.305	.457	.526	.556
	F	12.4	8.9	2.7	7.8	58.8	20.2	6.2	8.0

Tab. 22 Wie Tab. 20 - Verfahren 3 mit 11 Bändern

R	q	long.				transv.			
		0.25	0.50	0.75	1.00	0.25	0.50	0.75	1.00
87	ω_E^1	-.888	-.633	-.281	-.113	.015	-.008	-.080	-.112
	ω	.198	.293	.421	.470	.226	.365	.436	.470
	F	14.8	21.8	10.1	8.8	18.0	4.0	11.8	8.8
55	ω_E^1	-.869	-.620	-.250	-.064	.043	.034	-.030	-.063
	ω	.241	.314	.456	.519	.281	.418	.491	.520
	F	3.5	16.2	2.5	0.8	46.5	10.0	0.8	0.9
19	ω_E^1	-.844	-.601	-.220	-.028	.069	.077	.006	-.028
	ω	.288	.343	.488	.552	.325	.466	.526	.553
	F	23.6	8.5	4.3	7.2	69.2	22.7	6.4	7.4

Tab. 23 Wie Tab. 2o - Verfahren 3 mit 15 Bändern

R	q	long.				transv.			
		0.25	0.50	0.75	1.00	0.25	0.50	0.75	1.00
87	ω_E^2	-.892	-.642	-.284	-.118	.015	-.015	-.086	-.118
	ω	.188	.277	.418	.464	.226	.355	.430	.464
	F	19.4	26.0	10.6	9.9	17.8	6.6	13.1	9.9
55	ω_E^2	-.875	-.634	-.259	-.078	.040	.021	-.043	-.077
	ω	.226	.291	.446	.506	.276	.403	.477	.506
	F	2.8	22.3	4.6	1.8	43.7	5.9	3.6	1.7
19	ω_E^2	-.851	-.612	-.219	-.032	.071	.072	.004	-.032
	ω	.276	.326	.489	.549	.328	.461	.524	.549
	F	18.7	12.9	4.6	6.5	70.6	21.4	5.8	6.7

Tab. 24 Wie Tab. 2o - Verfahren 1 mit 4 Bändern
Vergleich mit Roth-Seefrid

R	q	long.				transv.			
		0.25	0.50	0.75	1.00	0.25	0.50	0.75	1.00
	$\omega_{Exp.}^2$	0.054	0.141	0.219	0.265	0.037	0.144	0.245	0.265
	$\omega_{Roth-Seefrid}^2$	-.022	-----	-----	-.120	-.010	-----	-----	-----
87	ω^2	-.051	-.094	-.101	-.134	-.021	-.063	-.064	-.119
55	ω^2	-.063	-.111	-.111	-.162	-.036	-.099	-.105	-.172
19	ω^2	-.078	-.125	-.129	-.212	-.058	-.160	-.181	-.273

Tab. 25 Wie Tab. 20 - Verfahren 1 mit 7,11 und 15 Bänder.

	q	long.				transv.			
		0.25	0.50	0.75	1.00	0.25	0.50	0.75	1.00
R	Bänd.	ω^2							
19	7	-.069	-.116	-.085	-.116	-.039	-.114	-.119	-.187
55	7	-.050	-.082	-.070	-.130	-.025	-.075	-.076	-.134
87	7	-.042	-.070	-.069	-.120	-.015	-.050	-.049	-.099
19	11	-.070	-.093	-.044	-.053	-.036	-.092	-.083	-.140
55	11	-.048	-.072	-.069	-.124	-.022	-.058	-.054	-.117
87	11	-.037	-.055	-.057	-.105	-.013	-.036	-.029	-.080
19	15	-.062	-.079	-.087	-.109	-.030	-.078	-.056	-.107
55	15	-.052	-.083	-.064	-.113	-.020	-.053	-.043	-.109
87	15	-.039	-.058	-.049	-.093	-.047	-.029	-.017	-.069

Tab. 26 Wie Tab. 20 - Verfahren 2 mit 7 Bändern

R	q	long.				transv.			
		0.25	0.50	0.75	1.00	0.25	0.50	0.75	1.00
87	ω_E^2	-.950	-.733	-.415	-.184	-.005	-.046	-.149	-.240
	ω	-.023	-.014	.208	.386	.178	.308	.349	.305
	F	-----	-----	55.6	25.0	7.3	18.9	29.5	40.8
55	ω_E^2	-.963	-.773	-.468	-.264	-.008	-.059	-.176	-.276
	ω	-.036	-.054	-.009	.264	.169	.285	.308	.239
	F	-----	-----	-----	49.0	12.0	25.0	37.9	53.7
19	ω_E^2	-.979	-.834	-.575	-.426	-.013	-.081	-.230	-.371
	ω	-.052	-.115	-.116	-.093	.154	.244	.202	-.038
	F	-----	-----	-----	-----	20.0	36.0	59.0	-----

Tab. 27 Wie Tab. 20 - Verfahren 2 mit 4 Bändern.

K	q	long.				transv.			
		0.25	0.50	0.75	1.00	0.25	0.50	0.75	1.00
27	ω_E^2	-.940	-.716	-.384	-.164	.006	-.020	-.112	-.200
	ω	-.013	.049	.274	.412	.205	.348	.400	.366
	F	-----	86.8	41.5	20.0	6.9	8.5	19.4	29.0
55	ω_E^2	-.954	-.758	-.432	-.226	.004	-.031	-.137	-.234
	ω	-.027	-.039	.164	.327	.200	.331	.366	.315
	F	-----	-----	65.0	36.5	4.4	12.9	26.0	38.8
19	ω_E^2	-.973	-.811	-.492	-.330	.002	-.045	-.171	-.297
	ω	-.046	-.092	-.034	.055	.195	.309	.315	.191
	F	-----	-----	-----	89.0	1.8	18.6	36.3	6.3

Tab. 28 Wie Tab. 20 - Verfahren 2 mit 15 Bändern.

K	q	long.				transv.			
		0.25	0.50	0.75	1.00	0.25	0.50	0.75	1.00
27	ω_E^2	-.928	-.680	-.367	-.136	-.004	-.037	-.126	-.200
	ω	-.001	.198	.302	.445	.180	.321	.381	.365
	F	-----	47.3	35.4	13.7	6.2	15.5	23.0	29.1
55	ω_E^2	-.936	-.705	-.417	-.256	-.004	-.039	-.135	-.221
	ω	-.009	.119	.203	.279	.181	.318	.368	.335
	F	-----	68.1	56.7	45.9	5.7	16.2	25.6	35.0
19	ω_E^2	-.969	-.810	-.567	-.425	-.017	-.093	-.250	-.398
	ω	-.042	-.091	-.108	-.092	.139	.218	.144	-.065
	F	-----	-----	-----	-----	27.7	42.6	71.0	-----

Tab. 29 Quadrate der Phononenfrequenzen mit $f_P^E(\underline{q}+\underline{Q})$.

q	long.				transv.			
	0.25	0.50	0.75	1.00	0.25	0.50	0.75	1.00
ω_g^2	.103	.096	.015	-.036	-.075	-.089	-.058	-.036

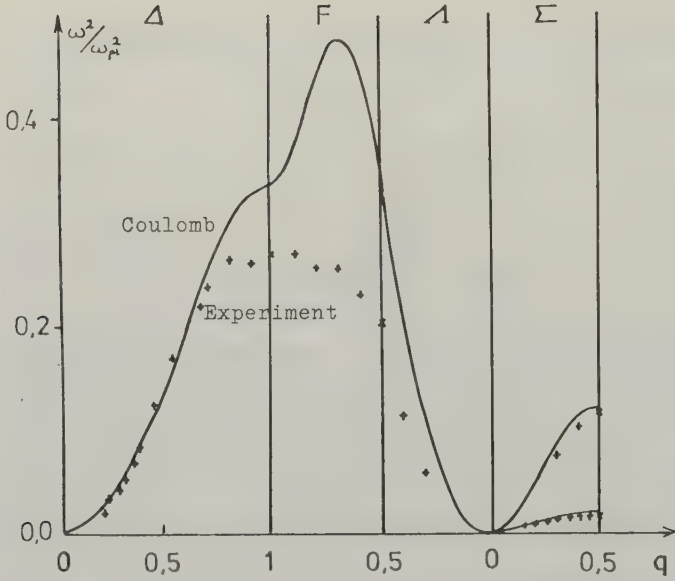
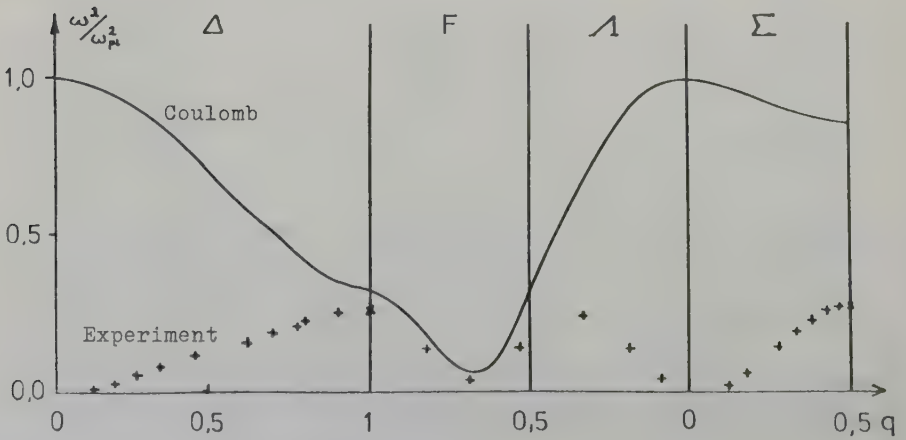


Abb. 5 Transversale Phononenfrequenzen von Lithium, q in reduzierten Einheiten

Abb. 6 Longitudinale Phononenfrequenzen von Lithium, q in reduzierten Einheiten



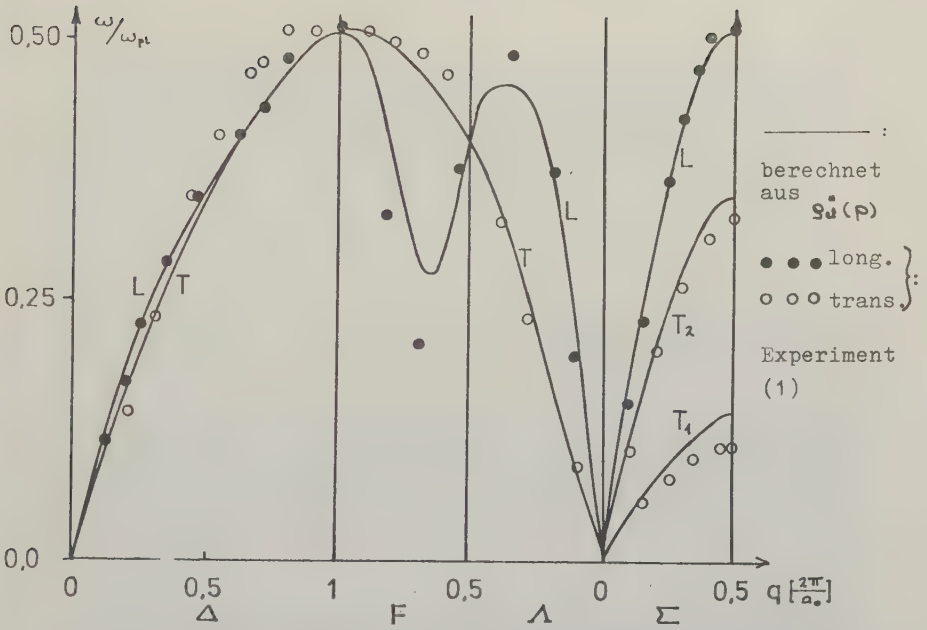


Abb. 7 Phononenfrequenzen mit interpol. Elektronendichte

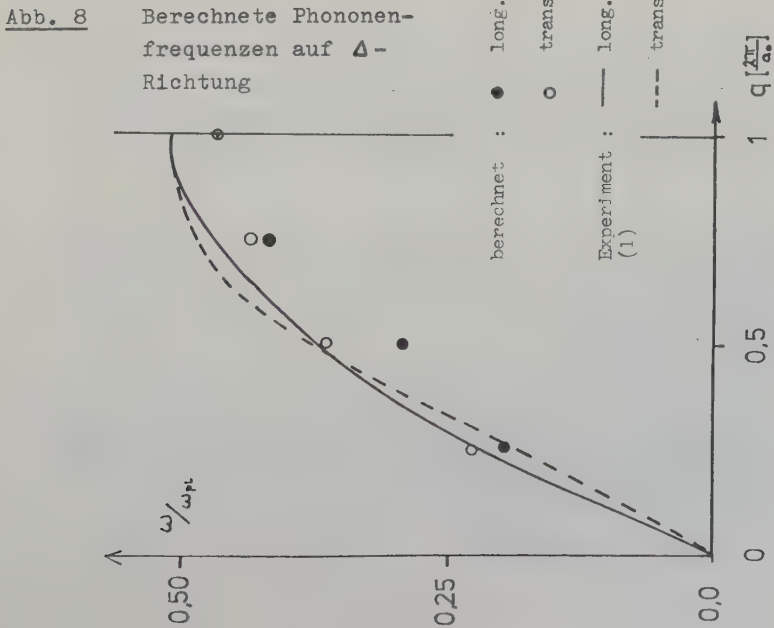


Abb. 8 Berechnete Phononenfrequenzen auf Δ -Richtung

5.5 KRITISCHE BEWERTUNG DER ERGEBNISSE FÜR DIE PHONONEN- FREQUENZEN MIT UNSEREM NEUEN VERFAHREN - FOLGERUNGEN

Wie wir in Kapitel 4 gesehen haben, treten bei unserem neuen Verfahren zur Berechnung der dynamischen Matrix keine prinzipiellen Konvergenzprobleme bezüglich Summen über rez. Gittervektoren auf. Es genügt in allen Fällen, über wenige kubische Nachbarn zu summieren, um den jeweiligen Endwert auf etwa 2 bis 5 Prozent Genauigkeit zu erreichen. Diese Genauigkeit reicht aus, da bei dem Interpolationsverfahren für die Matrixelemente wesentlich größere Fehler auftreten. Da wir außerdem den Beitrag der höheren Bänder zur dynamischen Matrix exakt aufsummieren konnten, genügt es auch, über wenige unbesetzte Leitungsbänder - bei Lithium ca. 10 - zu summieren, um die angestrebte Genauigkeit von etwa 10 bis 20 Prozent für die Phononenfrequenzen zu erhalten. Wir können somit davon ausgehen, daß die Summen über die rez. Gittervektoren und die Bänder, im Gegensatz zu der von Roth-Seefrid verwendeten Pickschen Formulierung der Gitterdynamik, keine prinzipiellen Schwierigkeiten bereiten.

Allerdings mußten wir bei unseren numerischen Rechnungen zusätzlich zu den endlichen Summen über rez. Gittervektoren und Bänder noch einige Näherungen machen, die sich aus folgenden Gründen relativ stark auf die Ergebnisse für die Frequenzen auswirken.

Das Quadrat der Phononenfrequenzen setzt sich nämlich additiv aus dem Beitrag der nackten Ion-Ion-Wechselwirkung und der Leitungselektronen zusammen:

$$(5.6) \quad \omega^2 = \omega_c^2 + \omega_E^2$$

Diese beiden Beiträge werden mit völlig verschiedenen Verfahren berechnet: das Quadrat der Coulombfrequenzen mit dem Ewald-Verfahren und ω_E^2 mit unserem Verfahren. In Tab. 20 sind die Ergebnisse für die Coulombfrequenzen angegeben. Man sieht, daß sich für den longitudinalen Zweig ω_C^2 und ω_E^2 fast auslöschen müssen, damit man das richtige, im Verhältnis zu ω^2 kleine Quadrat der Phononenfrequenz erhält. Ein kleiner Fehler im elektronischen Beitrag zur dynamischen Matrix wirkt sich also sehr stark auf die Phononenfrequenzen aus.

Wir wollen nun die Fehlerquellen bei unsrer numerischen Berechnung der dynamischen Matrix aufzeigen. Dabei ist es wegen der sehr komplexen und umfangreichen Rechnungen unmöglich, präzise quantitative Aussagen zu machen.

1. Fehlerquellen, die in den vorgegebenen Bandstrukturrechnungen von Bohn (15) begründet sind.
 - 1.1 Die Bandstrukturrechnungen liegen nur in wenigen hochsymmetrischen k-Punkten vor. Man muß daher zur Durchführung der k-Integrationen Energien und Wellenfunktionen interpolieren. Das von uns verwendete k-p-Verfahren liefert für die Energien zwar sehr gute Werte, die Matricelemente können jedoch Fehler bis zu 20% haben.
 - 1.2 Die Energien und Wellenfunktionen sind zwar für das Valenzband von Lithium sehr genau, die höheren Bänder werden jedoch auf Grund des endlichen Ansatzes für die Wellenfunktionen umso ungenauer, je höher die Energie ist (vergleiche hierzu Abschnitt 4.4.3). Um die Phononenfrequenzen genauer als auf 5% zu berechnen, müßten auch die ersten zehn bis zwanzig unbesetzten Zustände im Sinne des in 4.4.3 abgeleiteten Kriteriums

gute Lösungen der Schrödingergleichung sein.

2. Fehlerquellen, die in Näherungen bei unserem Verfahren begründet sind.
 - 2.1 Wesentliche Auswirkungen hat der Umstand, daß die Bandstrukturrechnungen mit einem nichtlokalen Austauschpotential durchgeführt wurden. Auf Grund dieses Potentials treten bei unserem Verfahren Terme auf, die numerisch in realisierbaren Rechenzeiten nicht ausgewertet werden können und die wir daher weglassen (siehe Abschnitt 4.4.1). In 4.4.3 gingen wir näher auf die Größenordnung dieser Terme ein. Wir schätzen, daß ihre Vernachlässigung die Phononfrequenzen um 10 bis 15 % beeinflusst.
 - 2.2 Dieses nichtlokale Potential bereitet auch Schwierigkeiten bei der Anwendung des k-p-Verfahrens, das in seiner ursprünglichen Form nur bei einem lokalen Potential gültig ist (siehe Kapitel 3). Während wir dieses 'Interpolationsverfahren' so modifizieren konnten, daß bei den Energien nur geringe Fehler auftreten, war es nicht möglich, die Wellenfunktionen in ähnlicher Genauigkeit zu erhalten.
Hinzu kommt noch, daß man zur Anwendung des k-p-Verfahrens alle Eigenzustände in einem Ausgangspunkt k_0 kennen müßte. Auf Grund der Bandstrukturrechnungen stehen jedoch nur maximal 25 Bänder zur Verfügung, die dazu nur bis zum 15.ten Band vollständig sind.
 - 2.3 Wie bereits erwähnt, bereiten die Summen über die reziproken Gittervektoren keine prinzipiellen Schwierigkeiten. Die Tabellen 20 bis 23 zeigen jedoch, daß man auch bei dem Verfahren 3 eine DEK vom Rang 100 bis 200 invertieren muß, wenn man die Phononfrequenzen z.B. genauer als auf 5% berechnen will. Dies hätte natürlich

nur einen Sinn, wenn man auch alle anderen Fehlerquellen beseitigen könnte. Insbesondere sind die Fehler auf Grund der notwendigen Interpolation der Matrixelemente und der Vernachlässigung der nichtlokalen Terme um einiges größer als der Fehler durch Beschränkung des Ranges der DEK auf 87.

- 2.4 Ähnlich ist es bei den Summen über die Bänder. Um die Endgenauigkeit von etwa 10 bis 20 Prozent für die Phononenfrequenzen zu erreichen, genügt es zwar, über etwa 10 unbesetzte Zustände zu summieren; wenn man jedoch eine höhere Genauigkeit von z.B. 5 Prozent anstrebt, müssen je nach q -Punkt noch 5 bis 15 weitere Bänder berücksichtigt werden.

Aus den genannten Gründen dürften die Phononenfrequenzen auf etwa 10 bis 25 Prozent genau sein. Um bei zukünftigen Rechnungen höhere Genauigkeit zu erzielen, müßten bei Bandstrukturrechnungen folgende Punkte beachtet werden.

1. Man sollte möglichst 25 oder mehr Eigenzustände berechnen, wobei auch auf die Genauigkeit dieser Bänder Wert gelegt werden muß.
2. Man sollte versuchen, mit einem lokalen Austauschpotential auszukommen. Dann kann man entweder das k - p -Verfahren in seiner ursprünglichen einfachen Form anwenden oder aber die Eigenzustände in einem genügend dichten k -Netz berechnen, um die Interpolation zu sparen. Dabei ist nach unserer Ansicht die Anwendung des k - p -Verfahrens günstiger, da man wesentlich weniger Matrixelemente berechnen muß.

Erst wenn die oben genannten Fehlerquellen beseitigt sind

und wenn die entsprechenden Bandstrukturechnungen vorliegen, kann versucht werden, durch Korrekturen in der RPA-DEK bessere Übereinstimmung mit dem Experiment zu erreichen¹.

Vergleichen wir nun die Ergebnisse unserer Rechnungen mit den experimentellen Phononenfrequenzen. Abb. 8 zeigt, daß die berechneten Werte besonders für q in der Nähe der Oberfläche der BZ zu niedrig sind. Außerdem kann der Schnittpunkt des longitudinalen mit dem transversalen Zweig nicht wiedergegeben werden. Wie Tab. 22 zu entnehmen ist, weichen die berechneten Frequenzen um maximal 22 Prozent von den experimentellen ab. Auf der anderen Seite schätzten wir den Fehler auf Grund der oben genannten Ursachen auf 10 bis 25 Prozent, so daß man erst bei genaueren Rechnungen die bestehenden Abweichungen vom Experiment analysieren kann. Aus Abb. 8 ist zu ersehen, daß die berechneten Frequenzen besonders für den longitudinalen Zweig etwas um eine glatte Kurve streuen. So liegt offenbar der Wert für $q = 0.25$ etwas zu hoch bzw. der für $q = 0.5$ etwas zu tief. Diese Streuung liegt jedoch im Rahmen der numerischen Fehler, die wir oben diskutierten. Dabei ist zu beachten, daß die Rechnungen für jeden q -Punkt getrennt durchgeführt wurden und daß daher die Fehler schwanken können.

Der Vergleich mit den Pseudopotentialrechnungen zeigt, daß unser 'first principle' Verfahren zur Berechnung der Phononenfrequenzen noch nicht an die Genauigkeit dieser Methode herankommt (siehe (4 - 14)). Dabei ist zu beachten, daß bei der Pseudopotentialmethode die Abschirmung der $1/r$ -Singularität des Ionenpotentials durch die künstliche Einführung eines abstoßenden Potentials beschrieben wird. Das resultierende parametrisierte Potential hat keine Singularität

1 Verbesserungen der RPA-DEK des freien Elektronengases siehe z.B. (44 - 47)

mehr. Die Folge ist, daß man die Wellenfunktionen als Linearkombination von wenigen ebenen Wellen schreiben kann und daß für die DEK die Näherung des homogenen Elektronengases mit geringfügigen Verbesserungen genügt. Die Parameter des Pseudopotentials werden so bestimmt, daß die Phononenfrequenzen gut mit dem Experiment übereinstimmen. Wir haben dagegen auch die Abschirmung der $1/r$ -Singularität durch die Elektronen mit realistischen Wellenfunktionen beschrieben. Unser Verfahren benötigt keine Parameter.

ANHANG 1: INTRABANDÜBERGÄNGE FÜR $Q = 0$ BEI DER ELEKTRON-
 PHONON-WECHSELWIRKUNG
 (siehe Seite 28)

Wir werden zeigen, daß die Intrabandübergänge für $q = 0$ bei der Elektron-Phonon-Wechselwirkung keine Rolle spielen. Es gilt nach (4.5):

$$(A1.1) \quad f_p(\underline{Q}) = \sum_{\underline{Q}' \neq 0} \{ \kappa^{-1}(\underline{Q}, \underline{Q}') - \delta_{\underline{Q}, \underline{Q}'} \} A_p(\underline{Q}')$$

mit

$$A_p(\underline{Q}') = \frac{Q_p'}{Q'} \sin(\underline{Q}')$$

Multiplikation mit $\kappa(\underline{Q}, \underline{Q}')$ und Summation über $\underline{Q}' \neq 0$ ergibt:

$$(A1.2) \quad \sum_{\underline{Q}' \neq 0} \kappa(\underline{Q}, \underline{Q}') f_p(\underline{Q}') = \sum_{\substack{\underline{Q}' \neq 0 \\ \underline{Q}'' \neq 0}} \kappa(\underline{Q}, \underline{Q}') \{ \kappa^{-1}(\underline{Q}', \underline{Q}'') - \delta_{\underline{Q}', \underline{Q}''} \} A_p(\underline{Q}'') \\
 = \sum_{\substack{\underline{Q}' \neq 0 \\ \underline{Q}'' \neq 0}} \kappa(\underline{Q}, \underline{Q}') \{ \kappa^{-1}(\underline{Q}', \underline{Q}'') - \delta_{\underline{Q}', \underline{Q}''} \} A_p(\underline{Q}'') \\
 - \sum_{\underline{Q}'' \neq 0} \kappa(\underline{Q}, 0) \{ \kappa^{-1}(0, \underline{Q}'') A_p(\underline{Q}'') \}$$

Im ersten Term auf der rechten Seite kann dabei die Inversionsdefinition (4.3c) für die DEK angewandt werden:

$$(A1.3) \quad \sum_{\underline{Q}' \neq 0} \kappa(\underline{Q}, \underline{Q}') f_p(\underline{Q}') = \sum_{\underline{Q}' \neq 0} \{ \delta_{\underline{Q}, \underline{Q}'} - \kappa(\underline{Q}, \underline{Q}') \} A_p(\underline{Q}') \\
 - \sum_{\underline{Q}'' \neq 0} \kappa(\underline{Q}, 0) \kappa^{-1}(0, \underline{Q}'') A_p(\underline{Q}'') \quad \text{für } \underline{Q} \neq 0$$

Der zweite Term auf der rechten Seite ist als Grenzwert $q \rightarrow 0$ zu verstehen:

$$(A1.4) \quad \sum_{Q' \neq 0} \kappa(Q, 0) \kappa^{-1}(0, Q') A_F(Q') : = \\ \lim_{q \rightarrow 0} \sum_{Q' \neq 0} \kappa(q + Q, q) \kappa^{-1}(q, q + Q') A_F(q + Q')$$

Wir subtrahieren nun von Gleichung (A1.3) denselben Ausdruck für $-Q$ und erhalten:

$$(A1.5) \quad \frac{1}{2} \left\{ \sum_{Q' \neq 0} \kappa(Q, Q') f_F(Q') - \sum_{Q' \neq 0} \kappa(-Q, Q') f_F(Q') \right\} \\ = \sum_{Q' \neq 0} \kappa(Q, Q') f_F(Q') \\ = \sum_{Q' \neq 0} \{ \delta_{Q, Q'} - \kappa(Q, Q') \} A_F(Q') \\ - \lim_{q \rightarrow 0} \sum_{Q' \neq 0} \frac{1}{2} [\kappa(q + Q, q) - \kappa(q - Q, q)] \kappa^{-1}(q, q + Q') A_F(q + Q')$$

Die erste Identität folgt aus dem Symmetrieverhalten von κ und f_F . Es gilt nämlich:

$$(A1.6) \quad \kappa(Q, -Q') = \kappa(-Q, Q')$$

Aus der Definition (A1.1) von $f_F(Q)$ folgt sofort:

$$(A1.7) \quad f_F(-Q) = -f_F(Q)$$

Nach Roth-Seefrid (19) gilt nun für den Grenzwert $q \rightarrow 0$:¹

$$(A1.8) \quad \lim_{q \rightarrow 0} q \kappa(q + Q, q) = \frac{8\pi e^2}{V_Z |Q|} \sum_b \delta(E_F - E_{L_b}) \langle L_b | e^{iQ \cdot r} | L_b \rangle$$

¹ siehe (19), Seite 83

Dabei ist E_F die Fermienergie und V_Z das Volumen der WSZ. Mit E_{Lk} wird die Energie und mit $|Lk\rangle$ die Wellenfunktion des Leitungsbandes bezeichnet. Da die Matrixelemente $\langle Lk | e^{iQ \cdot r} | Lk \rangle$ für kubische Kristalle reell sind, gilt:

$$(A1.9) \quad \langle Lk | e^{iQ \cdot r} | Lk \rangle = \langle Lk | e^{-iQ \cdot r} | Lk \rangle$$

Hieraus folgt mit (A1.8):

$$(A1.10) \quad \lim_{q \rightarrow 0} \{ q \kappa(q+Q, q) - q \kappa(q-Q, q) \} = 0$$

Da $\kappa^{-1}(Q, Q+Q')$ für kleine Q wie q gegen null strebt, verschwindet der letzte Term in (A1.5). Es bleibt:

$$(A1.11) \quad \sum_{Q' \neq 0} \kappa(Q, Q') f_P(Q') = \sum_{Q' \neq 0} \{ \delta_{Q, Q'} - \kappa(Q, Q') \} A_P(Q') \\ \text{für } Q \neq 0$$

Für die Intrabandübergänge gilt nun nach Roth-Seefrid:

$$(A1.12) \quad \kappa_{intra}(Q, Q') = \frac{8\pi e^2}{V_Z |Q| |Q'|} \sum_k \delta(E_F - E_{Lk}) \langle Lk | e^{iQ \cdot r} | Lk \rangle^* \\ \times \langle Lk | e^{iQ' \cdot r} | Lk \rangle \quad \text{für } Q, Q' \neq 0$$

Wegen (A1.9) folgt:

$$(A1.13) \quad \kappa_{intra}(Q, Q') = \kappa_{intra}(-Q, Q') = \kappa_{intra}(Q, -Q')$$

Die Summe über Q' in (A1.11) zerstört jedoch wegen

$$f_P(Q') = -f_P(-Q') \quad \text{und} \quad A_P(Q') = -A_P(-Q')$$

den Beitrag des symmetrischen Anteils der DEK $\kappa(Q, Q')$, d.h. in der DEK κ in Gleichung (A1.11) heben sich die Intrabandanteile weg. Sei nun $\tilde{\kappa}$ der Beitrag der Interbandanteile zur DEK. Dann gilt:

$$(A1.14) \quad \sum_{Q' \neq 0} \tilde{K}(Q, Q') f_P(Q') = \sum_{Q' \neq 0} \{ \delta_{Q, Q'} - \tilde{K}(Q, Q') \} A_P(Q')$$

für $Q \neq 0$

Inversion von $\tilde{K}(Q, Q')$ für $Q, Q' \neq 0$ ergibt:

$$(A1.15) \quad \sum_{Q' \neq 0} \tilde{K}(Q, Q') \tilde{K}^{-1}(Q', Q'') = \delta_{Q, Q''}$$

für $Q, Q'' \neq 0$

Aus (A1.14) folgt somit, daß die Größe $f(Q)$ durch die inverse DEK gegeben ist, die nur Interbandanteile enthält.

$$(A1.16) \quad f_P(Q) = \sum_{Q' \neq 0} \{ \tilde{K}^{-1}(Q, Q') - \delta_{Q, Q'} \} A_P(Q')$$

für $Q \neq 0$

ANHANG 2: ZUR ANALYTISCHEN INVERSION DER DEK

(siehe Seite 32)

Die RPA-DEK $\kappa(\underline{q}+\underline{Q}, \underline{q}+\underline{Q}')$ aus (4.3) wird als Matrix mit den 'Indizes' $\underline{Q}$ und $\underline{Q}'$ aufgefaßt. Diese Matrix wird in zwei Anteile zerlegt:

$$(A2.1) \quad \kappa_q(\underline{Q}, \underline{Q}') = \kappa_q^0(\underline{Q}, \underline{Q}') + \delta \kappa_q(\underline{Q}, \underline{Q}')$$

mit

$$\kappa_q^0(\underline{Q}, \underline{Q}') := \begin{cases} \kappa_q(\underline{Q}, \underline{Q}') & \text{für } |\underline{Q}| \leq Q_m \text{ und } |\underline{Q}'| \leq Q_m \\ \delta_{\underline{Q}, \underline{Q}'} & \text{sonst} \end{cases}$$

Die Zahl der $\underline{Q}$ -Vektoren mit $|\underline{Q}| \leq Q_m$ ist proportional zu Q_m^3 . Wir wollen im folgenden zeigen, daß wenn dieses Q_m in (A2.1) groß genug ist, die inverse DEK $\kappa_q^{-1}(\underline{Q}, \underline{Q}')$ gegeben ist durch:

$$(A2.2) \quad \begin{aligned} \kappa_q^{-1}(\underline{Q}, \underline{Q}') &= \kappa_q^{0-1}(\underline{Q}, \underline{Q}') - \kappa_q^{0-1}(\delta \kappa_q \kappa_q^{0-1}) \\ &\quad + \kappa_q^{0-1}(\delta \kappa_q \kappa_q^{0-1})^2 \\ &\quad - \kappa_q^{0-1}(\delta \kappa_q \kappa_q^{0-1})^3 + \dots \end{aligned}$$

Dabei ist $\delta \kappa_q \kappa_q^{0-1}$ als Matrixmultiplikation

$$\sum_{\underline{Q}''} \delta \kappa_q(\underline{Q}, \underline{Q}'') \kappa_q^{0-1}(\underline{Q}'', \underline{Q}')$$

aufzufassen. κ_q^0 ist nach (A2.1) gegeben durch:

$$(A2.3) \quad \kappa_q^0(\underline{Q}, \underline{Q}') = \begin{bmatrix} P & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix},$$

wobei $P(Q, Q')$ mit $\mathcal{K}_q(Q, Q')$ identisch ist, falls $|Q| \leq Q_m$ und $|Q'| \leq Q_m$. $\mathbb{1}$ ist die Einheitsmatrix $(\delta_{q, q'})$. Die Inverse von $\mathcal{K}_q$ ist dann gegeben durch:

$$(A2.4) \quad \mathcal{K}_q^{-1}(Q, Q') = \begin{bmatrix} P^{-1} & 0 \\ 0 & \mathbb{1} \end{bmatrix}$$

Die inverse DEK $\mathcal{K}_q^{-1}(Q, Q')$ ist genau dann durch den Ausdruck (A2.2) gegeben, wenn die Folge

$$(\delta \mathcal{K}_q \mathcal{K}_q^{-1})^n$$

eine Nullfolge ist. Dann konvergiert nämlich die alternierende Reihe in (A2.2).

Außerdem werden wir zeigen, daß die einzelnen Elemente von $\delta \mathcal{K}_q \mathcal{K}_q^{-1}$ mindestens mit $1/Q_m$ verschwinden, so daß für kleine Q und Q' die inverse DEK durch $\mathcal{K}_q^{-1}(Q, Q')$ gegeben ist. Dies bedeutet, daß es genügt, eine endliche DEK zu invertieren, um die inverse DEK für die nächsten Nachbarn in Q , Q' endgültig zu bestimmen.

Nach (4.3) ist das in (A2.1) eingeführte $\delta \mathcal{K}_q$ gegeben durch:

$$(A2.5) \quad \delta \mathcal{K}_q(Q, Q') = \begin{cases} -\text{const} \sum_{\substack{n, n' \\ b}} \frac{\langle n' b + q | e^{i(q+Q)z} | n b \rangle^*}{|q+Q|} \frac{u' b + q - u b}{E_{u' b + q} - E_{u b}} \frac{\langle n' b + q | e^{i(q+Q')z} | n b \rangle}{|q+Q'|} & \text{falls } |Q| > Q_m \text{ oder } |Q'| > Q_m \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Die Größenordnung von $\delta \mathcal{K}_q(Q, Q')$ läßt sich leicht abschätzen, wenn Q_m groß genug ist. Wir beschränken uns dabei auf den Fall $|Q| \leq |Q'|$, da $\delta \mathcal{K}_q$ symmetrisch bezüglich Q und Q' ist. Außerdem darf man o.E. annehmen, daß n das besetzte ($n = L$) und n' das unbesetzte Band ist, da der umgekehrte Fall sofort in diesen übergeführt werden kann. Es ist daher abzu-

schätzen:

$$(A2.6) \quad \delta \kappa_q(Q, Q') = \text{const}' \sum_{n'k} \frac{\langle n'k+q | e^{i(q+Q)z} | n'k \rangle}{|q+Q|} \frac{1}{E_{n'k+q} - E_{n'k}} \frac{\langle n'k+q | e^{i(q+Q')z} | n'k \rangle}{|q+Q'|}$$

wobei Q kleiner als Q' sein soll. Das Matrixelement $\langle n'k+q | e^{i(q+Q)z} | n'k \rangle$ ist nur dann wesentlich von null verschieden, wenn die Wellenfunktion $\langle n'k+q |$ starke Anteile von ebenen Wellen mit dem rez. Gittervektor Q oder nahe Nachbarn von Q hat. In diesem Fall ist aber die Energie $E_{n'k+q}$ wegen des Nablaoperators Δ im Hamiltonoperator von der Größenordnung $\frac{\hbar^2 Q^2}{2m}$. Man erhält daher als grobe Abschätzung für (A2.6):

$$(A2.7) \quad \delta \kappa_q(Q, Q') \approx 0 \left(\frac{1}{|q+Q||q+Q'|} \frac{1}{Q^2} \sum_{n'k} \langle n'k+q | e^{i(q+Q)z} | n'k \rangle^* \right. \\ \left. \times \langle n'k+q | e^{i(q+Q')z} | n'k \rangle \right)$$

Diese Abschätzung gilt für alle Q -Vektoren zwischen 0 und Q' . Für $Q = 0$ ist dabei

$$O(1/Q^2) = 1$$

zu setzten. Wegen der Vollständigkeit der Wellenfunktionen bei Summation über die Bänder wird aus (A2.7):

$$(A2.8) \quad \delta \kappa_q(Q, Q') = 0 \left(\frac{1}{Q^2 Q'} \sum_k \langle L_k | e^{i(Q'-Q)z} | L_k \rangle \right) \\ = 0 \left(\frac{1}{Q^3 Q' (Q'-Q)^4} \right)$$

Dabei wird benutzt, daß das Matrixelement $\langle L_k | e^{i(Q'-Q)z} | L_k \rangle$ mit wachsender Differenz $Q - Q'$ mit $1/(Q'-Q)^4$ abfällt. Insbesondere folgen aus (A2.8) die Spezialfälle:

$$(A2.9) \quad \delta \kappa_q(Q', Q') = O\left(\frac{1}{Q'^4}\right) \quad \text{für } Q = Q'$$

und

$$(A2.10) \quad \delta \kappa_q(q, q') = o\left(\frac{1}{q'^5}\right) \quad \text{für kleine } q$$

Wir zeigen nun, daß die Matrixnorm von $\delta \kappa_q$ von der Größenordnung $1/Q_m$ ist. Als Norm wählen wir die Wurzel aus der Quadratsumme der Elemente:

$$(A2.11) \quad \|\delta \kappa_q\| = \sqrt{\frac{1}{2} \sum_{\substack{q, q' \\ |q| \leq |q'| \\ |q'| \geq Q_m}} (\delta \kappa_q(q, q'))^2}$$

Jedes einzelne Matrixelement von $\delta \kappa_q$ mit $|q| \leq |q'|$ ist wegen (A2.8) mindestens von der Größenordnung $1/q'^4$, das Quadrat daher von der Größenordnung $1/q'^8$. Die Summe über die q in (A2.11) mit $|q| \leq |q'|$ bringt einen Faktor q'^3 , genau wie die Summe über q' mit $|q'| \geq Q_m$. Man erhält:

$$(A2.12) \quad \sum_{\substack{q, q' \\ |q| \leq |q'| \\ |q'| \geq Q_m}} \delta \kappa_q(q, q')^2 = o\left(\frac{1}{Q_m}\right)$$

Die Norm von $\delta \kappa_q$ verschwindet also mit $1/Q_m$. Hieraus folgt sofort, daß bei genügend großem Q_m die Norm von $(\delta \kappa_q \kappa_q^{-1})$ kleiner als eins ist und somit die Folge

$$(\delta \kappa_q \kappa_q^{-1})^n$$

wie gefordert eine Nullfolge bildet.

ANHANG 3: ASYMPTOTISCHES VERHALTEN VON $f_P(\underline{q}+\underline{Q})$ FÜR
GROSSE $\underline{Q}$
(siehe Seite 35)

Nach (4.5) ist $f_P(\underline{q}+\underline{Q})$ gegeben durch:

$$(A3.1) \quad f_P(\underline{q}+\underline{Q}) = \sum_{\underline{Q}'} \left\{ \chi^{-1}(\underline{q}+\underline{Q}, \underline{q}+\underline{Q}') - \delta_{\underline{Q}, \underline{Q}'} \right\} S_{\text{ion}}(\underline{q}, \underline{Q}') \frac{(\underline{q}+\underline{Q}')^P}{|\underline{q}+\underline{Q}'|^P}$$

Multiplikation mit $\chi(\underline{q}+\underline{Q}, \underline{q}+\underline{Q}')$ und Summation über $\underline{Q}'$ ergibt:

$$(A3.2) \quad \sum_{\underline{Q}'} \chi(\underline{q}+\underline{Q}, \underline{q}+\underline{Q}') f_P(\underline{q}+\underline{Q}') = - \sum_{\underline{Q}'} \frac{P(\underline{q}+\underline{Q}, \underline{q}+\underline{Q}')}{|\underline{q}+\underline{Q}|} S_{\text{ion}}(\underline{q}, \underline{Q}') \frac{(\underline{q}+\underline{Q}')^P}{|\underline{q}+\underline{Q}'|^2},$$

wobei die Definition (4.3a) für die DEK verwendet wurde. Die Polarisation $P(\underline{q}+\underline{Q}, \underline{q}+\underline{Q}')$ ist nach (4.3b) in RPA gegeben durch:

$$(A3.3) \quad P(\underline{q}+\underline{Q}, \underline{q}+\underline{Q}') = \frac{2}{N} \sum_{\substack{n \\ b}} \langle n'k+q | e^{i(\underline{q}+\underline{Q}) \cdot \underline{r}} | nk \rangle^* \frac{\{n'k+q - \{nk\}}{E_{n'k+q} - E_{nk}} \times \\ \times \langle n'k+q | e^{i(\underline{q}+\underline{Q}') \cdot \underline{r}} | nk \rangle$$

In (A3.2) spaltet man auf der linken Seite den Polarisations-
term ab und bringt ihn auf die rechte Seite.

$$(A3.4) \quad f_P(\underline{q}+\underline{Q}) = - \sum_{\underline{Q}'} \frac{P(\underline{q}+\underline{Q}, \underline{q}+\underline{Q}')}{|\underline{q}+\underline{Q}|} \left[S_{\text{ion}}(\underline{q}, \underline{Q}') \frac{(\underline{q}+\underline{Q}')^P}{|\underline{q}+\underline{Q}'|^2} + f_P(\underline{q}+\underline{Q}') \right]$$

Mit (A3.3):

$$(A3.5) \quad f_P(\underline{q}+\underline{Q}) = - \frac{2}{N} \sum_{\substack{n \\ b}} \frac{\langle n'k+q | e^{i(\underline{q}+\underline{Q}) \cdot \underline{r}} | nk \rangle^* \{n'k+q - \{nk\}}{|\underline{q}+\underline{Q}| E_{n'k+q} - E_{nk}} \sum_{\underline{Q}'} \langle n'k+q | e^{i(\underline{q}+\underline{Q}') \cdot \underline{r}} | nk \rangle \\ \times \left[S_{\text{ion}}(\underline{q}, \underline{Q}') \frac{(\underline{q}+\underline{Q}')^P}{|\underline{q}+\underline{Q}'|^2} + f_P(\underline{q}+\underline{Q}') \right]$$

Von $f_P(\underline{q}+\underline{Q}')$ kann man trivialerweise voraussetzen, daß es
sich für große $\underline{Q}'$ mindestens wie $1/|\underline{Q}'|$ verhält, also we-
nigstens so schnell gegen null strebt wie $S_{\text{ion}}(\underline{q}, \underline{Q}') \frac{(\underline{q}+\underline{Q}')^P}{|\underline{q}+\underline{Q}'|^2}$.

Für große $\underline{Q}$ ist daher folgende Größe abzuschätzen:

$$(A3.6) \quad H = \sum_{\underline{Q}'} \sum_{\underline{n}, \underline{k}} \frac{\langle \underline{n}, \underline{k} + \underline{q} | e^{i(\underline{q} + \underline{Q}) \cdot \underline{r}} | \underline{L}, \underline{k} \rangle^*}{|\underline{q} + \underline{Q}|} \frac{1}{E_{\underline{n}, \underline{k} + \underline{q}} - E_{\underline{L}, \underline{k}}} \frac{\langle \underline{n}, \underline{k} + \underline{q} | e^{i(\underline{q} + \underline{Q}) \cdot \underline{r}} | \underline{L}, \underline{k} \rangle}{|\underline{q} + \underline{Q}'|}$$

Dabei ist zu beachten, daß der Fall $\underline{n}' = \underline{L}$ durch einige Umformungen in den Fall $\underline{n} = \underline{L}$ übergeführt werden kann.

Wir gehen nun von folgender Annahme aus, die zwar plausibel ist, die wir aber nicht beweisen konnten:

Für große Vektoren $\underline{Q}$ ist das Matricelement $\langle \underline{n}, \underline{k} + \underline{q} | e^{i(\underline{q} + \underline{Q}) \cdot \underline{r}} | \underline{L}, \underline{k} \rangle$ nur wesentlich von null verschieden, wenn die Wellenfunktion $\psi_{\underline{n}, \underline{k} + \underline{q}}(\underline{r})$ starke Ebene-Wellen-Anteile hat mit rez. Gittervektoren von der Größenordnung von $\underline{Q}$. Berücksichtigt man, daß die Wellenfunktion des Leitungsbandes durch eine begrenzte Zahl von ebenen Wellen darstellbar ist, so erscheint diese Annahme zumindest für sehr große $\underline{Q}$ gerechtfertigt. Wegen des Nablaoperators im Hamiltonoperator H ist dann die Energie $E_{\underline{n}, \underline{k} + \underline{q}}$ von der Größenordnung $\frac{\hbar^2 \underline{Q}^2}{2m}$. Aus (A3.6) wird daher:

$$(A3.7) \quad H = O \left(\frac{1}{Q} \times \frac{1}{\frac{\hbar^2 \underline{Q}^2}{2m}} \sum_{\underline{Q}'} \sum_{\underline{k}} \frac{\langle \underline{L}, \underline{k} | e^{i(\underline{Q} - \underline{Q}') \cdot \underline{r}} | \underline{L}, \underline{k} \rangle}{|\underline{q} + \underline{Q}'|} \right)$$

Der Hauptbeitrag der Summe über $\underline{Q}'$ kommt von der Umgebung $\underline{Q} \approx \underline{Q}'$, da die Matricelemente $\langle \underline{L}, \underline{k} | e^{i\tilde{\underline{Q}} \cdot \underline{r}} | \underline{L}, \underline{k} \rangle$ für große $\tilde{\underline{Q}}$ wie $1/\tilde{Q}^4$ abfallen. Hieraus folgt dann:

$$(A3.8) \quad f_{\underline{P}}(\underline{q} + \underline{Q}) = O(H) = O\left(\frac{1}{Q^4}\right)$$

ANHANG 4: ZUR EINDEUTIGKEIT UND ANALYTIZITÄT DER G -
FUNKTION

(siehe Seite 58)

Es gelte $\underline{q} + \underline{Q}' = \hat{\underline{q}} + \hat{\underline{Q}}'$, d.h. $\underline{q}$ und $\hat{\underline{q}}$ liegen auf der Oberfläche der BZ und unterscheiden sich durch einen rez. Gittervektor $\underline{K} = \hat{\underline{Q}}' - \underline{Q}'$.

$$(A4.1) \quad \underline{q} = \hat{\underline{q}} + \underline{K}$$

Das Extremalproblem (4.31c) mit den Nebenbedingungen (4.31a) und (4.31b) hat für jedes $\underline{q}$ eine einzige Lösung, die in (4.32) für $q_x \geq q_y \geq q_z \geq 0$ angegeben ist und die man hieraus für alle $\underline{p}$ aus dem Definitionsgebiet der g -Funktion wegen $g(0\underline{p}) = g(\underline{p})$ erhält. 0 ist dabei eine beliebige kubische Punktoperation.

Sei nun $g(\underline{q} + \underline{Q}')$ die Lösung für $\underline{q}$ und $\hat{g}(\hat{\underline{q}} + \hat{\underline{Q}}')$ die Lösung zu $\hat{\underline{q}}$. Zu zeigen ist, daß $g(\underline{q} + \underline{Q}') = \hat{g}(\hat{\underline{q}} + \hat{\underline{Q}}')$ gilt. Hierzu definieren wir

$$(A4.2) \quad \hat{g}(\hat{\underline{q}} + \hat{\underline{Q}}') := g(\hat{\underline{q}} + \hat{\underline{Q}}')$$

und zeigen, daß dies eine Lösung des Extremalproblems (4.31) für $\hat{\underline{q}}$ ist. Da es nur eine Lösung gibt, folgt dann die Eindeutigkeit der g -Funktion.

Bei den folgenden Summen über rez. Gittervektoren muß man beachten, daß auf Grund des Definitionsgebietes (4.29) der g -Funktion die rez. Gittervektoren $\underline{Q}'$, für die $g(\underline{q} + \underline{Q}')$ von null verschieden ist, sich gerade um den Vektor $\underline{K}$ unterscheiden von den $\hat{\underline{Q}}'$, für die $\hat{g}(\hat{\underline{q}} + \hat{\underline{Q}}')$ von null verschieden ist.

Aus $\sum_{\underline{Q}'} g(\underline{q} + \underline{Q}') = 1$ folgt daher mit (A4.2):

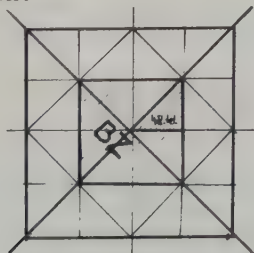
$$\sum_{\hat{Q}'} \hat{g}(\hat{q} + \hat{Q}') = \sum_{\hat{Q}'} g(\hat{q} + \hat{Q}') = \sum_{\hat{Q}'} g(\hat{q} + \hat{Q}' + \kappa) = \sum_{\hat{Q}'} g(\hat{q} + \hat{Q}') = 1$$

Aus $\sum_{\hat{Q}'} g(\hat{q} + \hat{Q}') \hat{Q}' = -q_\kappa$ folgt mit (A4.2):

$$\begin{aligned} \sum_{\hat{Q}'} \hat{g}(\hat{q} + \hat{Q}') \hat{Q}'_\kappa &= \sum_{\hat{Q}'} g(\hat{q} + \hat{Q}' + \kappa) (\hat{Q}' + \kappa)_\kappa = \sum_{\hat{Q}'} g(\hat{q} + \hat{Q}') \hat{Q}'_\kappa + \kappa_\kappa \\ &= -q_\kappa + \kappa_\kappa = -\hat{q}_\kappa \end{aligned}$$

Analog wird gezeigt, daß $g(\hat{q} + \hat{Q}')$ auch die Extremalforderung (4.31c) erfüllt.

Wir wollen nun noch angeben, in welchen Gebieten $g(\underline{p})$ analytisch ist. In (4.32) ist die Lösung für $g(\underline{q} + \underline{Q}')$ für $\underline{q}$ in dem 48.tel mit $q_\kappa \geq q_\kappa \geq q_\kappa \geq 0$ angegeben. Hieraus folgt sofort, daß $g(\underline{p})$ in abgeschlossenen Gebieten analytisch ist, die in ihrer Größe dem 48.tel der BZ entsprechen. Das gesamte Definitionsgebiet (4.29) der g -Funktion läßt sich in insgesamt 8×48 solcher '48.tel' zerlegen. An den Grenzflächen, wo diese '48.tel' zusammenstoßen, ist die g -Funktion stetig. Sie macht keine Sprünge, da sonst im Widerspruch zu den obigen Betrachtungen, für ein $\underline{q} + \underline{Q}' = \hat{\underline{q}} + \hat{\underline{Q}}'$ $g(\underline{q} + \underline{Q}') \neq \hat{g}(\hat{\underline{q}} + \hat{\underline{Q}}')$ gelten müßte. Im zweidimensionalen würde das Definitionsgebiet folgendermaßen ausschauen:



In der zweidimensionalen BZ gibt es acht Elementargebiete, die dem 48.tel entsprechen. Im gesamten Definitionsgebiet der g -Funktion 32 dieser Elementargebiete, in denen $g(\underline{p})$ analytisch wäre. An den Grenzflächen, die hier Begrenzungslinien sind, ist $g(\underline{p})$ stetig.

ANHANG 5: AUSWERTUNG DES INTEGRALS IN (4.58)

$$-\int_0^{r_0} dr V_0(r) \nabla_{\beta} (g_{\beta}(r) g_{\alpha}^0(r))$$

(siehe Seite 78)

Man entwickelt zunächst $g_{\underline{q}}(\underline{r})$ gemäß (4.54) nach ebenen Wellen und erhält:

$$(A5.1) \quad \begin{aligned} I_{\alpha\beta}(q) &= -\int_0^{r_0} dr V_0(r) \nabla_{\beta} (g_{\beta}(r) g_{\alpha}^0(r)) \\ &= \sum_{\underline{q}'} g(q+q') II_{\alpha\beta}(q+q') \end{aligned}$$

mit

$$II_{\alpha\beta}(q+q') = -\int_0^{r_0} dr V_0(r) \nabla_{\beta} (e^{i(q+q')r} g_{\alpha}^0(r))$$

Die Ausführung der Differenzation ergibt für $II_{\alpha\beta}(q+q')$:

$$(A5.2) \quad II_{\alpha\beta}(q+q') \equiv II_{\alpha\beta}(p) = A_{\alpha\beta p} + B_{\alpha\beta p}$$

mit

$$\begin{aligned} A_{\alpha} &= -i \int_0^{r_0} dr \frac{x_{\alpha}}{r} V_0'(r) g_{\alpha}^0(r) e^{ip \cdot r} \\ B_{\alpha\beta} &= -\int_0^{r_0} dr \frac{x_{\alpha}}{r} V_0'(r) \frac{x_{\beta}}{r} g_{\alpha}^0(r) e^{ip \cdot r} \end{aligned}$$

Dabei sind $V_0'(r)$ und $g_{\alpha}^0(r)$ die Ableitungen des Potentials V_0 und der Elektronendichte g_{α}^0 nach r . Über die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\underline{p})$ kann man die Winkelintegration in (A5.2) analytisch durchführen. Man benutzt:

$$(A5.3) \quad \frac{x_1}{r} = -Y_{11} + \frac{1}{2} Y_{11} ; \quad \frac{x_2}{r} = -iY_{11} - \frac{1}{2} Y_{11} ; \quad \frac{x_3}{r} = Y_{10}$$

Mit den Abkürzungen

$$(A5.4) \quad i1 = \int_0^{r_0} j_1(\rho r) [r^2 V_0'(r)] S_0^0(r) dr$$

$$i2 = \int_0^{r_0} j_2(\rho r) [r^2 V_0'(r)] S_0^0(r) dr$$

für die auftretenden Radialintegrale erhält man für die $II_{\alpha\beta}(\rho)$ aus (A5.1):

$$(A5.5) \quad II_{11}(\rho) = 4\pi \frac{P_1 P_1}{\rho} i1 - \frac{4\pi}{3} i2_0$$

$$+ \frac{5\pi}{2} i2_2 \left\{ \frac{P_1^2 - P_2^2}{\rho^2} \tilde{P} \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ 2 & 1 & 1 \end{pmatrix} - 4 \left(\frac{3}{2} \frac{P_2^2}{\rho^2} - \frac{1}{2} \right) \tilde{P} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \end{pmatrix} \right\}$$

$$(A5.6) \quad II_{12}(\rho) = 4\pi \frac{P_1 P_2}{\rho} i1 + 5\pi \frac{P_1 P_2}{\rho^2} \tilde{P} \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ 2 & 1 & 1 \end{pmatrix} i2_2$$

$$(A5.7) \quad II_{13}(\rho) = 4\pi \frac{P_1 P_3}{\rho} i1 - 10\pi \frac{P_1 P_3}{\rho^2} \tilde{P} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 2 & 1 & 1 \end{pmatrix} i2_2$$

$$(A5.8) \quad II_{22}(\rho) = 4\pi \frac{P_2 P_2}{\rho} i1 - \frac{4\pi}{3} i2_0$$

$$+ \frac{5\pi}{2} i2_2 \left\{ \frac{P_2^2 - P_3^2}{\rho^2} \tilde{P} \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ 2 & 1 & 1 \end{pmatrix} - 4 \left(\frac{3}{2} \frac{P_3^2}{\rho^2} - \frac{1}{2} \right) \tilde{P} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \end{pmatrix} \right\}$$

$$(A5.9) \quad II_{23}(\rho) = 4\pi \frac{P_2 P_3}{\rho} i1 - 10\pi \frac{P_2 P_3}{\rho^2} \tilde{P} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 2 & 1 & 1 \end{pmatrix} i2_2$$

$$(A5.10) \quad II_{12}(\rho) = 4\pi \frac{P_3 P_3}{\rho} i1 - \frac{4\pi}{3} i2_0 + 10\pi \left(\frac{3}{2} \frac{P_3^2}{\rho^2} - \frac{1}{2} \right) \tilde{P} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \end{pmatrix} i2_2$$

Dabei ist $\tilde{P} \begin{pmatrix} m & m' & m'' \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$ das Winkelintegral über die zugeordneten Kugelfunktionen $P_l^m(\vartheta)$:

$$(A5.11) \quad \tilde{P} \begin{pmatrix} m & m' & m'' \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} = \int_{-1}^1 P_1^m(\vartheta) P_1^{m'}(\vartheta) P_1^{m''}(\vartheta) d \cos \vartheta$$

Die zugeordneten Kugelfunktionen bis $l = 2$ sind gegeben durch:

$$(A5.12) \quad P_0^0(\vartheta) = 1; \quad P_1^{-1}(\vartheta) = -\frac{1}{2} \sin \vartheta; \quad P_1^0(\vartheta) = \cos \vartheta; \quad P_1^1(\vartheta) = \sin \vartheta;$$

$$P_2^{-2}(\vartheta) = \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta; \quad P_2^{-1}(\vartheta) = -\frac{1}{2} \sin \vartheta \cos \vartheta; \quad P_2^0(\vartheta) = \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2}$$

$$P_2^1(\vartheta) = 3 \sin \vartheta \cos \vartheta; \quad P_2^2(\vartheta) = 3 \sin^2 \vartheta$$

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 H.G. Smith, G. Dolling, R.M. Nicklow, P.R.Vijayaraghavan, M.K. Wilkinson, in: Neutron Inelastic Scattering, Vol I, S. 149, International Atomic Energy Agency, Wien (1968)
- 2 H.C. Nash, C.S. Smith, J.Phys.Chem.Solids 9(1959) S.113
- 3 T. Toya, Res. Inst. Catal. 6 (1958) S.161
- 4 T. Toya, Res. Inst. Catal. 6 (1958) S.183
- 5 K. Krebs, Phys.Rev. 138 (1965) A143
- 6 A.D.E. Animalu, F. Bonsignori, V. Bortolani, Nuovo Cimento 44B (1966) S.159
- 7 Paul S. Ho, Phys.Rev. 169/3 (1968) S.523
- 8 V. Bortolani, G. Pizzichini, Phys.Rev.Lett. 22 (1969) S.840
- 9 D.L. Price, K.S. Singwi, M.P. Tosi, Phys.Rev. B2/8 (1970) S.2983
- 10 S. Pal, Phys. Rev. B2/12 (1970) S.4741
- 11 G.M. Kachhava, Phys.Stat.Sol.(b)54 (1972) K29
- 12 M. Ono, J.Phys.Soc.Jap. 34 (1973) S.26
- 13 P.L. Sriastava, N. Mishra, Phys.Lett. 46A/3 (1973) S.219
- 14 C.F. Liu, R.A. Moore, J.Phys.C, im Druck
- 15 G. Bohn, Dissertation, München (1970)
- 16 A.Rauh, H. Bross, Z.f.Naturf. 26a (1971) S.1676
- 17 R.A. Moore, J.I.Perdew, S.H. Vosko, wird veröffentlicht

- 18 J.P. Perdew, S.H. Vosko, R.A. Moore, wird veröffentlicht
- 19 H. Roth-Seefrid, Dissertation, München (1974)
- 20 H. Bross, Z.Phys. 243 (1971) S.311
- 21 R. Pick, M.H. Cohen, R.M. Martin, Phys.Rev. B1 (1970) S.910
- 22 S.H. Vosko, Phys.Lett. 13 (1964) S.97
- 23 S.H. Vosko, R. Taylor, G.H. Keech, Canad.J.Phys. 43 (1965) S.1187
- 24 M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystall Lattice, Oxford University Press, London (1954)
- 25 P.N. Keating, Phys.Rev. 175 (1968) S.1171
- 26 L.J. Sham, Phys.Rev. 188 (1969) S.1431
- 27 E. Ehrenreich, M.H. Cohen, Phys.Rev. 115 (1959) S.786
- 28 L. Hedin, S.Lunquist, in: Solid State Phys., Vol23, Academic Press Inc., New York (1969) S.2
- 29 J. Callaway, Academic Press, New York (1964) Energy Band Theory
- 30 H. Bross, H. Weilacher, Z.f.Phys. 255 (1972) S.325
- 31 H. Bross, H. Weilacher, Z.f.Phys. 262/2 (1973) S.95
- 32 T.J. Kuebbing, K. Schwarz, S.B. Trickey, J.B. Couklin, Phys.Rev.Lett. 26/20 (1971) S.1251
- 33 H. Stöhr, Dissertation, München (1971)
- 34 H. Roth-Seefrid, H. Bross, wird veröffentlicht
- 35 A. Faust, Diplomarbeit, München (1972)

- 36 H. Weilacher, Diplomarbeit, München (1971)
- 37 J.B. Diamond, in: Computational Methods in Band Theory, The IBM Research Symposia Series, New York (1971)
- 38 R. Glocker, Diplomarbeit, München (1975)
- 39 W.R. Hanke, Phys.Rev. B/10 (1973) S.4585
- 40 W.R. Hanke, Phys.Rev. B/10 (1973) S.4591
- 41 H. Bross, unveröffentlicht (1969), siehe:
H. Merkel, Diplomarbeit, München 1969
- 42 H. Bross, Z.Naturf. 15a (1960) S.859
- 43 J. Lindhard, Kgl. Danske Videnskab. Selskab.,
Mat.-Fys. Medd. 28 (1954) S.8
- 44 K.S. Singwi, M.P. Tosi, A. Sjölander, Il Nuovo
Cimento 54 (1968) S.160
- 45 K.S. Singwi, M.P. Tosi, R.H. Land, A. Sjölander,
Phys.Rev. 176 (1968) S.589
- 46 K.S. Singwi, A. Sjölander, M.P. Tosi, R.H. Land,
Phys.Rev. B1 (1970) S.1044
- 47 D.C. Langreth, Phys.Rev. 181 (1969) S.753

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Bross für die interessante Themenstellung und für die zahlreichen ausführlichen und hilfreichen Diskussionen.

Außerdem danke ich

- Herrn Dr. H. Roth-Seeffrid für die vielen, sehr nützlichen Diskussionen in einer schwierigen Phase der Arbeit
- dem Leibniz-Rechenzentrum, das die umfangreichen numerischen Rechnungen ermöglichte
- der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der Arbeit

Lebenslauf

Karl Hermann Weilacher geboren am 2. April 1947 in Elmstein/Pfalz als Sohn des Architekten Hermann Weilacher und seiner Ehefrau Renate, geb. Bilfinger.

1954 - 1958	Volksschule in Elmstein/Pfalz
1958 - 1966	Naturw. Gymnasium in Neustadt/Weinstr.
Sept. 1966	Reifeprüfung
1966 - 1971	Studium der Physik an der Universität München
Nov. 1971	Diplomhauptprüfung
Seit Jan. 1972	bei Herrn Prof. Dr. H. Bross tätig, gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft.

